

Carbendisulfid-verbrückte Metallverbindungen
und Röntgenstrukturanalysen von Isocyanidkomplexen

von
Heribert Stolzenberg
aus
Aschaffenburg

Diss. Erlangen
1983

1983 № 382

UNIV.
LONDON
1931

Carbondisulfid-verbrückte Metallverbindungen und Röntgenstrukturanalysen von Isocyanidkomplexen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Heribert Stolzenberg

aus

Aschaffenburg

Als Dissertation genehmigt
von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 20.07.1983

Vorsitzender der

Promotionskommission:	Prof. Dr. K. Jacobs
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. W.P. Fehlhammer
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. D. Breitinger

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie II
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Prof. Dr. W.P. Fehlhammer
ausgeführt

Ihm sei an dieser Stelle besonders gedankt für die Überlassung des interessanten Themas, für seine wertvollen wissenschaftlichen Anregungen und Ratschläge sowie für die vielfältige Förderung.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. H. Behrens und Herrn Prof. Dr. D. Sellmann für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr. G. Liehr für die Sammlung der Intensitätsdaten sowie den Herren Dr. M. Moll, A. Völkl und W. Kress für die Aufnahme verschiedener Spektren.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

R/Ar	=	Alkyl/Aryl		
Me	=	Methyl-	{CH ₃ }	
Et	=	Ethyl-	{C ₂ H ₅ }	
Bu	=	n-Butyl-	{C ₄ H ₉ }	
Cy	=	Cyclohexyl-	{C ₆ H ₁₁ }	
Cp	=	pentahapto-Cyclopentadienyl-	{η-C ₅ H ₅ }	
Ph	=	Phenyl-	{C ₆ H ₅ }	
nor	=	tetrahapto-1,2,2-Bicycloheptadien	{η ⁴ -C ₇ H ₈ }	
diphos	=	(C ₆ H ₅) ₂ PCH ₂ CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₂		
triphos	=	MeC{CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₂ } ₃		
THF	=	Tetrahydrofuran	{C ₄ H ₈ O}	
Fp	=	{Fe(η-C ₅ H ₅)(CO) ₂ }		
Rp	=	{Ru(η-C ₅ H ₅)(CO) ₂ }		
L _n M	=	Metallfragment		
Δ	=	Differenz		
h	=	Stunde		
Zp.	=	Zersetzungspunkt		
δ	=	chemische Verschiebung (NMR)		
ν()	=	Valenzschwingung		
δ()	=	Deformationsschwingung		
ρ()	=	Rocking-Schwingung		
Sch	=	Schulter	(s)	= Singulett
sst	=	sehr stark	(t)	= Triplett
st	=	stark	(q)	= Quartett
m	=	mittel	(m)	= Multiplett
s	=	schwach	(vt)	= virtuelles Triplett
ss	=	sehr schwach		
d()	=	Bindungslänge		

M E I N E N E L T E R N

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. EINLEITUNG	1
B. ALLGEMEINER TEIL	3
I. Carbondisulfid als Ligand	3
I.1. Carbondisulfid-Komplexe von Platin(0), Palladium(0) und Eisen(0)	7
I.1.1. Synthese, Charakterisierung und allgemeines Reaktionsverhalten	7
I.1.2. Umsetzungen von CS ₂ -Komplexen mit Protonensäuren	11
I.1.3. Zur Reaktivität von [FpC(=S)SMe]	18
I.1.4. Alkylierung von η^2 -CS ₂ -Komplexen	23
I.1.5. η^1/η^2 - Dithioesterkomplexe — eine Übersicht	26
I.2. Ferriodithiocarboxylato - Metallkomplexe	29
I.2.1. Darstellung und Charakterisierung	29
I.2.2. Protonierung und Alkylierung	33
I.3. Zweikernkomplexe mit η^2 (C,S): η^1 (S')-CS ₂ -Brücke	37
I.3.1. Darstellung und Eigenschaften	37
I.3.2. Spektroskopische Charakterisierung	43
I.4. (Metallodithiocarboxylato-S,S')-Metallkomplexe	51
I.4.1. Umsetzungen von [M(η^2 -CS ₂)(PPh ₃) ₂] und [FpCS ₂] ⁻ mit [M(μ -Cl)(PPh ₃) ₂] ₂ [BF ₄] ₂ (M = Pt, Pd)	51
I.4.2. Umsetzungen von [Pt(η^2 -CS ₂)(PPh ₃) ₂] mit [MX ₂ (PPh ₃) ₂] (M = Pt, Pd; X = Cl, Br / M = Ni, X = Cl)	58
I.4.3. Weitere Versuche zur Darstellung von (Platiniodithiocarboxylato-S,S')-Metallkomplexen	61

I.4.4.	Spektroskopische Charakterisierung	65
I.5.	Carbondisulfid-verbrückte Dreikernkomplexe	72
I.5.1.	μ_3 -CS ₂ -Komplexe	72
I.5.2.	Bis(ferrio- und platiniodithiocarboxylato-S,S')- Metallkomplexe	75
I.6.	Metallinduzierte Reaktionen von Carbondisulfid und CS ₃ -verbrückte Komplexe	79
I.7.	CS ₂ -Koordinationsweisen und ν (CS)-IR-Absorptionen	86
II.	Reaktionen ausgewählter Übergangsmetallkomplexe mit den Heteroallen O=C=X (X = O, S) und RN=C=X (X = O, S, NR, CR ₂)	95
II.1.	Versuche zur Darstellung von Carbondioxid- und Carbonylsulfid-Komplexen	95
II.2.	Umsetzungen von Platinverbindungen mit PhN=C=X (X = O, S) und RN=C=NR (R = Ph, Cy)	98
II.3.	Der Keteniminkomplex $[\text{Pt}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{C=C=NPh})(\text{PPh}_3)_2]$	103
II.4.	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Cp}(\text{OC})\text{FeC}(\text{OEt})\text{N}(\text{Me})\text{C=CPh}_2]$	105
III.	Reaktionen von (η^2 -Ethylen)bis(triphenylphos- phan)platin mit Isocyanidchrom-Komplexen	118
IV.	Röntgenstrukturanalysen ausgewählter Isocyanidkomplexe Molekül- und Kristallstruktur von:	123
IV.1.	N-Isocyanimino(triphenyl)phosphoran	125
IV.2.	Pentacarbonyl[N-isocyanimino(triphenyl)phospho- ran]chrom	133
IV.3.	Pentacarbonyl(isodiazomethan)chrom	143

	Seite
IV.4. Pentacarbonyl(cyanoisocyanid)chrom	152
IV.5. Pentacarbonyl(isocyanomethylidinenneacarbonyl-cyclo-trikobalt)chrom	161
IV.6. Pentacarbonyl[α -{Chlorobis(triethylphosphan)-platinio}isocyanessigsäureethylester]wolfram	169
C. EXPERIMENTELLER TEIL	184
1. Arbeitsmethodik und Ausgangsverbindungen	184
2. Versuchsbeschreibungen	187
2.1. Protonierung von $[\text{Fe}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{CO})_2\text{L}_2]$ (L = PPh_3 , PMe_2Ph)	187
2.2. Synthese von Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)- (dithiocarboxyl)eisen, $[\text{FpC}(=\text{S})\text{SH}]$	188
2.3. Darstellung von μ_2 -[Dithiomethoxycarbonyl- $\text{C}(\text{Fe}^1):\text{S}(\text{Cr}^2)]$ -2-pentacarbonyl-1-dicarbonyl- (η -cyclopentadienyl)eisen-chrom, $[\text{FpC}(\text{SMe})\text{S}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$	189
2.4. Umsetzung von $[\text{FpC}(=\text{S})\text{SMe}]$ mit Octacarbonyl- dikobalt	189
2.5. Alkylierung von $[\text{M}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (M = Pt, Pd)	190
2.6. Darstellung von Ferriodithiocarboxylato- Metallkomplexen	192
2.7. Protonierung und Alkylierung von $[\text{FpC}(=\text{S})\text{SML}_n]$ ($\text{L}_n\text{M} = \text{Fp}, \text{Rp}$)	195
2.8. Darstellung $\eta^2(\text{C}, \text{S}):\eta^1(\text{S}')\text{-CS}_2$ -verbrückter Zweikernkomplexe	196
2.9. Umsetzung von $[\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ mit $[\text{Fp}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$	200

2.10.	Darstellung von Metallodithiocarboxylato-S,S'-Metallkomplexen	201
2.11.	Synthesen von μ_3 -CS ₂ -Komplexen	210
2.12.	Darstellung dreikerniger Ferriodithiocarboxylato-S,S'-Metallkomplexe	211
2.13.	Darstellung von μ -Trithiocarbonato-Komplexen	214
2.14.	Umsetzungen von Platin-Komplexen mit PhN=C=X (X = O, S, CPh ₂) und CyN=C=NCy	216
2.15.	Reaktionen von [Pt(η^2 -C ₂ H ₄)(PPh ₃) ₂] mit Isocyanidchrom-Komplexen	218
3.	Liste der verwendeten Rechenprogramme	220
D.	ZUSAMMENFASSUNG	221
	Literaturverzeichnis	227

A. EINLEITUNG

Die Aktivierung von Heteroallenen $X=C=Y$ ($X, Y = O, S, NR$) an Metallzentren stellt heutzutage einen Schwerpunkt chemischer Forschung dar ¹⁾. Kohlenstoffdioxid (Carbondioxid), das in der Atmosphäre, gespeichert in Kalkstein oder aus Verbrennungs- und Gärungsprozessen in beträchtlicher Menge zur Verfügung steht, ist als billiges C_1 -Synthon von großem industriellen Interesse. Seine wirtschaftliche Nutzbarkeit ist bislang jedoch dadurch eingeschränkt, daß es als thermodynamisch äußerst stabiles Endprodukt vieler exothermer Vorgänge erst unter relativ drastischen Bedingungen zur Reaktion gebracht werden kann. Hier könnten tiefere Einblicke in die Rolle der Metall-Enzym-Komplexe bei der biologischen Aktivierung von CO_2 (CO_2 -Assimilation) neue Impulse geben. Auch von einem intensiveren Studium der anderen, vielfach reaktiveren Heteroallene, die sich als Modellsubstanzen für CO_2 anbieten, verspricht man sich wesentliche Erkenntnisse über Zwischenstufen und Reaktionsmechanismen bei katalytischen Carbon-dioxid-Reaktionen.

Während Heteroallene in der organischen Synthese schon lange Zeit in stöchiometrisch und katalytisch geführten Reaktionen Verwendung finden ²⁻⁴⁾, erfolgte ihre systematische Einbeziehung in die metallorganische Chemie erst vor etwa 15 Jahren ⁵⁾. Zwar waren bis dahin einige komplexchemisch bemerkenswerte Insertionen von Heteroallenen in Metall-Nichtmetall-Bindungen bekannt ⁶⁻⁹⁾; eine wirkliche Heteroallen-Chemie am Metall entwickelte sich jedoch erst als funktionelle Liganden generell



interessant wurden.

Was in Zukunft zu tun ist, um die Effektivität des Reaktions-systems Metall/Heteroallen zu steigern, faßt ein aktueller Tagungs-bericht wie folgt zusammen ¹⁾:

- (a) Systematische Studien über Synthese und Reaktivität von Heteroallenkomplexen,
- (b) ihre strukturelle und spektroskopische Charakterisierung,
- (c) detaillierte kinetische und mechanistische Untersuchungen,
- (d) MO-Berechnungen zur Metall/Heteroallen-Wechselwirkung, sowie
- (e) eingehende Erforschung der Adsorption von Heteroallen an reinen Metalloberflächen.

Die beiden erstgenannten Forderungen dieses Katalogs decken sich mit dem Ziel der vorliegenden Arbeit (Kap. I-III), in der die Chemie des Carbondisulfids im Vordergrund steht.

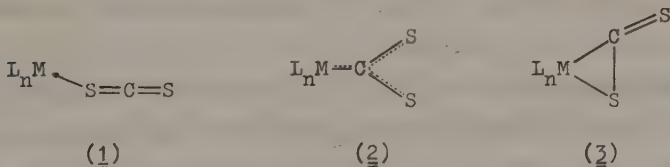
Weiterhin wird über die Röntgenstrukturanalysen ausgewählter Isocyanidkomplexe berichtet (Kap. IV).

B. ALLGEMEINER TEIL

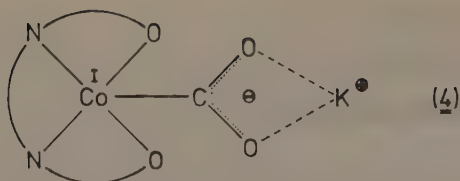
I. Carbondisulfid als Ligand

Carbondisulfid, das hauptsächlich als Lösungsmittel Verwendung findet, ist sicher ein ungewöhnlicher Ligand. So scheint es denn nicht verwunderlich, daß erst im Jahre 1963 von einem Komplex berichtet wird, der koordiniertes CS_2 enthält ¹⁰⁾. Inzwischen hat die Chemie dieses symmetrischen Heteroallens aus metallorganischer Sicht an Bedeutung gewonnen, was wohl auch der Tatsache zuzuschreiben ist, daß CS_2 als effiziente Thiocarbonyl-Quelle entdeckt wurde ^{6,11,12)}; hinzukommt seine Eignung als Modells substanz für CO_2 , dessen Aktivierung an Metallzentren ein hochaktuelles Forschungsgebiet darstellt ¹⁾.

Folgende drei Koordinationsweisen von Carbondisulfid in ein-kernigen Komplexen sind denkbar:



Für die wenigen Verbindungen mit $\eta^1\text{-S}$ -Koordination (1) ist eine mittelstarke IR-Absorption bei ca. 1510 cm^{-1} charakteristisch ¹¹⁾. Dieser Koordinationstyp spielt auch als Vorstufe bei Insertionen von CS_2 in Metall-Wasserstoff-Bindungen eine Rolle, wobei Dithioformiato-Komplexe gebildet werden ^{13,14)}. Die carbenartige Bindungsart (2) wird u. a. für das nur in Lösung stabile Addukt von Carbondisulfid an Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)ferrat (Fp^-) postuliert ^{15,16)}. Ein analoges Strukturelement (4) liegt in dem



von einer italienischen Arbeitsgruppe ¹⁷⁾ röntgenographisch gesicherten Komplex $K[Co(Pr-salen)(CO_2)THF]_n$ vor. Auch die IR-Spektren von matrixisoliertem $NiCS_2$ lassen sich am besten unter der Annahme von σ -C-koordiniertem CS_2 (2) deuten ¹⁸⁾.

Am weitaus häufigsten und sicher charakterisiert sind Komplexe mit π -gebundenem CS_2 (3) ^{6,11,19)}. Die Geometrie des CS_2 -Liganden entspricht der des ersten angeregten Zustandes (3A_2) von freiem Carbondisulfid (Tab. 1). Die Aufweitung des C-S-Abstandes legt die Deutung nahe, daß neben einer Ladungsübertragung vom Liganden zum Metall ein wesentlicher Elektronentransfer vom Metall in antibindende Ligandenorbitale erfolgt ²⁰⁾. Spektroskopische Untersuchungen ergaben zudem, daß η^2 -C,S-koordiniertes Carbondisulfid (3) ein stärkerer π -Akzeptor ist als beispielsweise der CO-Ligand ²¹⁾. Als Indiz für das Vorliegen von Bindungstyp (3) sind IR-Absorptionen bei 1250-1050 und 670-600 cm^{-1} zu werten; die $^{13}CS_2$ -NMR-Resonanz erscheint im Bereich $\delta = 200-320$ ppm ²²⁻²⁶⁾, in den auch 1,1-Dithiocarbenkomplexe fallen ²⁷⁻³⁰⁾.

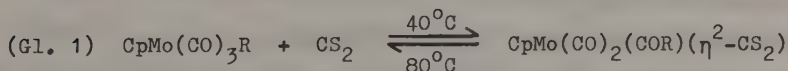
Die übliche Darstellungsmethode für π - CS_2 -Komplexe ist die (oxidative) Addition des Heteroallens an Übergangsmetallverbindungen in niederen Wertigkeitsstufen, wobei zumeist ein anderer Zweielektronendonator verdrängt wird ¹¹⁾. Ist der austretende Ligand ein Phosphan, so kann anstatt der erwarteten π - CS_2 -Verbindung ein Phosphoniodithioformiato- oder Thiocarbonyl-Komplex (5,6)

Tab. 1: Geometrie des CS₂-Liganden in π-CS₂-Komplexen

Verbindung	d(C-S) [Å]	d(C=S) [Å]	∠SCS [°]
Pt(SC=S)(PPh ₃) ₂ ³¹⁾	1.72(5)	1.54(5)	136(4)
Pd(SC=S)(PPh ₃) ₂ ³²⁾	1.65(3)	1.63(3)	140(1)
Co(SC=S)(triphos) ³³⁾	1.68(1)	1.62(1)	133.8(8)
Co(SC=S)Cp(PMe ₃) ³⁴⁾	1.68(1)	1.60(1)	141.2(7)
Fe(SC=S)(CO) ₂ (PMe ₃)PPh ₃ ³⁵⁾	1.676(7)	1.615(8)	138.9(1)
V(SC=S)Cp ₂ ³⁶⁾	1.666(4)	1.618(4)	137.6(3)
Nb(SC=S)Cp ₂ (σ-C ₃ H ₅) ³⁷⁾	1.72(2)	1.57(2)	137(1)
Nb(SC=S)Cp ₂ (Me) ³⁸⁾	1.68(1)	1.61(1)	137.7(5)
S=C=S (T = 143 K) ³⁹⁾	1.559(3)	1.559(3)	180
S=C=S (³ A ₂) ¹⁹⁾	1.64	1.64	135.8

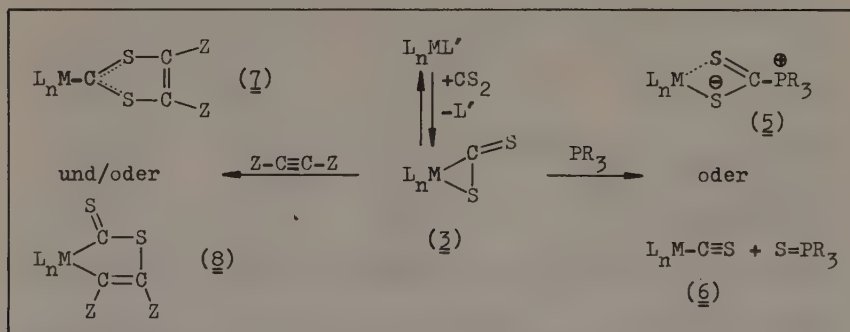
gebildet werden (Schema 1) ^{12,28,40,41)}. Generell empfehlenswert ist eine annähernd stöchiometrische Reaktionsführung, da ein CS₂-Überschuß Folgereaktionen verursachen kann (vgl. Kap. I.6.).

Liegen im Substrat $\overset{\cdot\cdot}{M}-\overset{\cdot\cdot}{X}$ -Bindungen (X = H, R, Ar, F, CN, OR, SR, NR₂) vor, so ist zumeist CS₂-Insertion bevorzugt ^{19,42-44)}. Eine Ausnahme stellt folgende Reaktion dar, die gleichzeitig einen reversiblen "Carbondisulfid-Transport" beinhaltet ⁴⁵⁾:



Substitutionsreaktionen an Typ-(3)-Verbindungen ergeben derzeit

noch kein einheitliches Bild 46-48). So wird beispielsweise in $[\text{Fe}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ durch Umsetzung mit $[\text{NO}]\text{PF}_6/\text{MeCN}$ 49), SO_2 , $[\text{ArN}_2]\text{BF}_4$, Halogene 50) oder photolytisch 51) in Gegenwart von CO oder Phosphan der CS_2 -Ligand ersetzt. Dagegen lassen sich bei thermischer Reaktionsführung gezielt eine oder beide PPh_3 -Gruppen gegen ihre nucleophilere Homologen austauschen, wodurch die Fe- CS_2 -Bindung verstärkt wird 35,50).



Schema 1: Reaktionsweisen von $\pi\text{-CS}_2$ -Komplexen

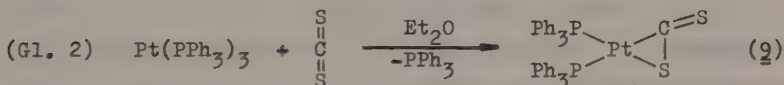
Daß Metall- CS_2 -Verbindungen wie 1,3-Dipole reagieren, ist von Wakatsuki 52), Dixneuf 27,53) und neuerdings auch von Schenk und Mitarbeitern 28) am Beispiel der Reaktion mit Acetylendicarbonsäureester demonstriert worden. Die gebildeten 1,3-Dithiocarben-Komplexe (7) des Eisens 27), Mangans 53) und Wolframs 28) unterstützen nicht nur die These Hartzlers 54), daß derartige zyklische Carbenspezies Zwischenstufen der Umsetzung von freiem CS_2 mit aktivierten Alkinen seien, sondern ermöglichen auch einen einfachen präparativen Zugang zu substituierten Tetrathiafulvalenen 55). Mit Rhodium als Zentralmetall entstehen dagegen fünfgliedrige

Metalla-Heterocyclen (8) ⁵²⁾. Beide Cycloadditionsprodukte (7, 8) nebeneinander wurden neuerdings im Reaktionssystem $\{C_2(CO_2Me)_2/[Fe(\eta^2-CS_2)(CO)_2(PMe_2Ph)_2]\}$ nachgewiesen ⁵⁶⁾.

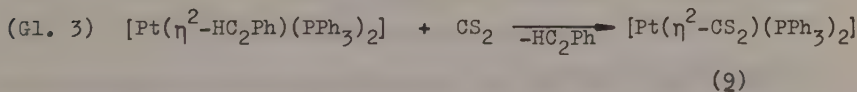
I.1. Carbondisulfid-Komplexe von Platin(0), Palladium(0) und Eisen(0)

I.1.1. Synthese, Charakterisierung und allgemeines Reaktions- verhalten

Carbendisulfid-bis(triphenylphosphan)platin(0) (9), das im Jahre 1966 von Baird und Wilkinson ⁵⁷⁾ gemäß Gl. 2 synthetisiert wurde, war der erste gesicherte $\pi-CS_2$ -Komplex überhaupt.

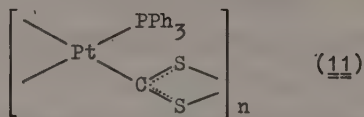


Eine weitere Darstellungsmethode besteht in der Verdrängung von komplexgebundenem Phenylacetylen durch CS_2 ⁵⁸⁾:



In diesem Zusammenhang sind die kalorimetrischen Messungen von Mortimer ⁵⁹⁾ erwähnenswert, nach denen die Platin-Carbendisulfid-Bindung in (9) deutlich stärker ist als die Platin-Ethylen-Bindung in $[Pt(\eta^2-C_2H_4)(PPh_3)_2]$. Von (9) und dem analog gebauten $[Pd(\eta^2-CS_2)(PPh_3)_2]$ (10) ⁵⁾, die im folgenden als Ausgangsverbin-

dungen eingesetzt werden, liegen Röntgenstrukturanalysen vor ^{31,32)}. Sie bestätigen die erwartete planare Komplexgeometrie und spiegeln in den ungleichen Metall-Phosphor-Abständen den unterschiedlichen trans-Einfluß von CS und S wider. Dieser Effekt läßt sich auch an den ¹³C- und ³¹P-NMR-Daten von (9) ablesen (Tab. 2). Bemerkenswert ist darüber hinaus, daß dieses Molekül im Gegensatz zu dem von Herberhold ²²⁾ untersuchten $[\text{MnCp}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{CO})_2]$ nicht fluktuierend ist und sich allmählich in Lösung unter PPh_3 -Abspaltung zersetzt. Bei langen Scan-Zeiten treten daher im ³¹P-NMR-Spektrum zusätzliche Resonanzen bei $\delta = -5.8$ ppm (PPh_3) und $\delta = 17.1$ ppm auf. Für ein leichtes Abdissoziieren eines Triphenylphosphan-Liganden aus (9) sprechen sowohl ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Dichlormethan, die um ca. 30% zu niedrige Werte ergaben, als auch die Reaktion von (9) mit $[\text{Fp}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ (siehe Kap. I.3.1.). Dieser Befund wurde kürzlich von einer kanadischen Arbeitsgruppe ⁶⁰⁾ bestätigt, die dem "Zersetzungsprodukt" die polymere Struktur (11) zuschreibt.



Ein ähnliches Verhalten in Lösung wird auch beim analog gebauten (η^2 -Hexaphenylcarbodiphosphan)bis(triphenylphosphan)platin(0) beobachtet ⁶¹⁾. Hingegen verliert der orange Palladium-Komplex (10), der wie das rosafarbene (9) im festen Zustand luftstabil ist, in Lösung relativ leicht den CS_2 -Liganden. Versuche von Werner ⁴⁷⁾, die Elektronendichte am Palladiumatom durch Einführung stark basischer Phosphane zu erhöhen, führten zur Bildung von Komplexen

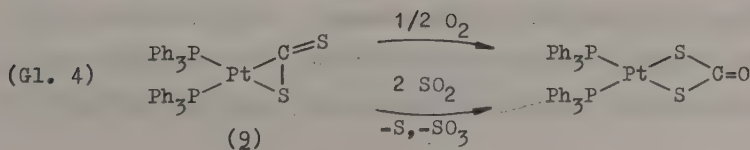
Tab. 2: Charakteristische spektroskopische Daten von (9) und (10)

[Pt(η^2 -CS ₂)(PPh ₃) ₂] (<u>9</u>)		[Pd(η^2 -CS ₂)(PPh ₃) ₂] (<u>10</u>)		Zuordnung
IR(KBr/PE) ^a	Raman(fest) ^a	IR(CsI) ^a	Raman(fest) ^a	
1144 sst 652 m-st 427 s 314 m 198 m	1142 ss 653 m 430 st 316 st 198 Sch 162 m	1178 sst 636 m-st 410 m 310 m	410 m-st 310 st 150 m	ν (C=S) ν (C-S) ν (MC) ν (MS) } ν (MP)
¹³ C-NMR (CHCl ₃) von (<u>9</u>) ^b	δ (¹³ CS ₂) = 253.2 ppm; 1J (¹⁹⁵ Pt- ¹³ C) = 565.5 Hz 2J (³¹ P- ¹³ C) = 80.3 ^c und 4.3 Hz			
³¹ P-NMR (CD ₂ Cl ₂) von (<u>9</u>)	δ^d = 20.6 ppm; 1J (¹⁹⁵ Pt- ³¹ P) = 2840 Hz δ = 32.0 ppm; 1J (¹⁹⁵ Pt- ³¹ P) = 4860 Hz			

^a in cm⁻¹ ^b l.c. 23) ^c zum trans-P ^d trans zu CS

wie z.B. [Pd(S₂CPhMe₃)(PMe₃)]₂. Dagegen gelang es neue Derivate von (10) direkt aus Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium, Carbondisulfid und P- oder N-Donoren aufzubauen ⁶²).

Die Reaktivität der CS₂-Komplexe von Platin und Palladium ist noch relativ wenig untersucht ^{32,47,48,63}). Eine bemerkenswerte Reaktion ist jedoch die Oxidation mittels O₂ oder SO₂ ⁶⁴):

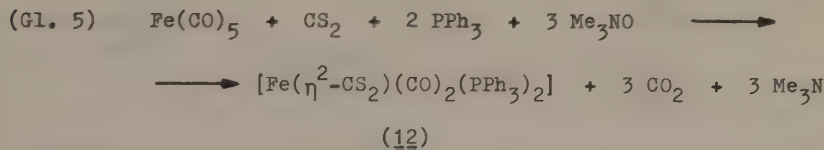


Eigene Versuche mit dem Ziel, kleine Moleküle in die Pt-S- oder Pt-C-Bindung zu insertieren, verliefen bislang negativ. So führt Einleiten von CO-Gas in eine Lösung von (9) zur Verdrängung des CS₂-Liganden unter Bildung von cis-[Pt(CO)₂(PPh₃)₂] , das IR-spektroskopisch [(CH₂Cl₂): 1988 u. 1945 cm⁻¹ ν(CO)] ⁶⁵⁾ identifiziert wurde. Die Umsetzung mit Phenylisocyanid ergibt eine braune Substanz, die einen terminalen Isocyanidliganden [IR(KBr): 2160 cm⁻¹ ν(CN)] enthält und nur noch geringen Schwefelgehalt aufweist. Die Reaktion mit S₈, das sich bekanntlich leicht in Metall-Schwefel-Bindungen einschleibt ¹⁹⁾, führt zu einem nicht auftrennbaren Produktgemisch.

Beispiele für oxidative Additionen von Halogenen an Platin(0)- oder Platin(II)-Verbindungen gibt es zahlreiche ^{66,67)}. Die Einwirkung von überschüssigem Chlorgas auf gelöstes (9) ergibt hauptsächlich gelbes trans-[PtCl₄(PPh₃)₂] . Bei der 1:1-Umsetzung von (9) bzw. (10) mit elementarem Iod entstehen in guter Ausbeute die entsprechenden Diiodo-bis(triphenylphosphan)-Komplexe; im Falle der Platin-Verbindung (9) ist als Nebenprodukt auch der Zweikernkomplex [(Ph₃P)₂IPt-C≡S-Pt(PPh₃)I] nachweisbar (vgl. Kap. I.4.) .

Zu den bestuntersuchten Carbondisulfid-Komplexen gehört zweifellos [Fe(η²-CS₂)(CO)₂(PPh₃)₂] (12) , das erstmals vor 16 Jahren von G. Wilkinson et al. ⁶⁸⁾ aus Fe₂(CO)₉ , CS₂ und PPh₃ dargestellt wurde. Während das Reaktionsverhalten der analogen Osmium- und Ruthenium-Verbindungen sofort intensiv studiert wurde ^{6,11)}, geriet (12) anfänglich in Vergessenheit. Erst im Jahre 1977 berichteten Dixneuf und Mitarbeiter ⁶⁹⁾ über neue Derivate von (12) und die Kristallstruktur von [Fe(η²-CS₂)(CO)₂(PMe₃)(PPh₃)] .

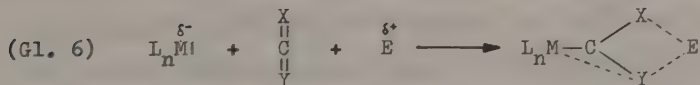
Verbesserte Synthesen (z.B. Gl. 5) sowie die Möglichkeit, gezielt eine oder beide PPh_3 -Gruppen durch stärker basische Phosphane ³⁵⁾ oder Isocyanide ⁵⁰⁾ zu substituieren, machen jetzt auch π -Carbon-disulfideisen-Verbindungen mit variabler Nucleophilie des exo-Schwefelatoms gut zugänglich.



Im Schwingungsspektrum der Komplexe $[\text{Fe}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{CO})_2\text{L}_2]$ sind die Absorptionsbereiche $[\text{cm}^{-1}]$ 2005 ± 25 und 1945 ± 30 $[\nu(\text{CO})]$ sowie 1145 ± 25 $[\nu(\text{C=S})]$ charakteristisch ^{35,50)}.

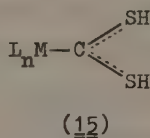
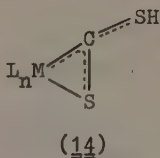
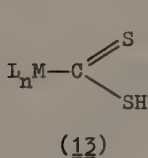
I.1.2. Umsetzungen von CS_2 -Komplexen mit Protonensäuren

Metallorganische Synthesen durch Kombination und Variation der drei Komponenten {Metallbase/Heteroallen/Elektrophil} (Gl. 6) werden insbesondere von W.P. Fehlhammer et al. ⁷⁰⁻⁷⁴⁾ studiert.

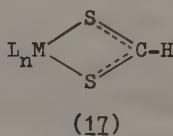
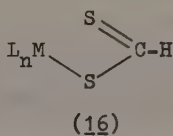


Die Übertragung dieses allgemeinen Reaktionsprinzips auf das spezielle System {Platin(0) bzw. Eisen(0)/ CS_2/H^+ } sollte erstmals die Darstellung von Verbindungen mit $\eta^1\text{-C-}$ oder $\eta^2\text{-C,S-}$ koordiniertem $\text{CS}_2\text{H-}$ Liganden (13,14) gestatten. Die erfolgreiche Dipro-

tonierung der Addukte von Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)ferrat an Carbodiimid ⁷⁰⁾ oder Ketenimin ⁷⁴⁾ zu den entsprechenden Carbenkomplexen weist zudem einen Weg zum ebenfalls noch unbekannten Bis(mercapto)carben-Komplex (15) .



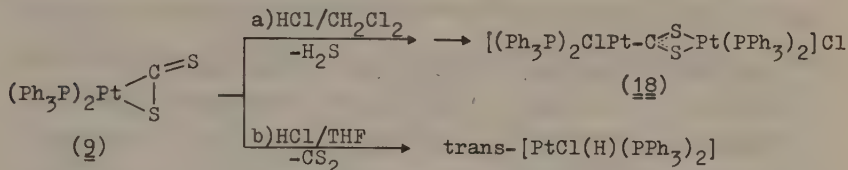
Gut bekannt und durch mehrere Röntgenstrukturanalysen abgesichert sind dagegen die zu (13,14) isomeren Komplexe mit mono- und bidentatem Dithioformiato-Liganden (16,17) , die durch CS_2 -Insertion in die $\text{M}-\text{H}$ -Bindung gebildet werden ^{11,19)} .



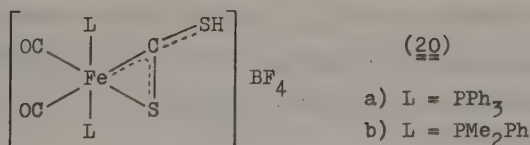
Beim Versetzen einer Dichlormethanolösung von $[\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (9) mit der äquimolaren Menge $\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}$ bei -60°C ist ein sofortiger Farbumschlag von rot nach gelb zu beobachten. Zieht man das Solvens in der Kälte ab, so dunkelt die Reaktionslösung kontinuierlich und es verbleibt ein schwarzgrünes, schwefelfreies Pulver, das im IR(KBr)-Spektrum neben einer starken $\nu(\text{BF}_4)$ -Bande (1055 cm^{-1}) nur noch die typischen PPh_3 -Absorptionen ⁷⁵⁾ zeigt. Mit etherischer HCl reagiert (9) in CH_2Cl_2 unter H_2S -Entwicklung zum CS_2 -verbrückten Zweikernkomplex (18) (Gl. 7a), wobei als Zwischenstufe möglicherweise der sehr labile Thiocarbonylkomplex

$[\text{PtCl}(\text{CS})(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ ⁷⁶⁾ auftritt (vgl. Kap. I.4.). Verwendet man dagegen THF als Solvens, so bildet sich nahezu quantitativ gelbes trans-Chloro(hydrido)bis(triphenylphosphan)platin(II) (Gl. 7b).

(Gl. 7)



Alkylierung von $[\text{Fe}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{CO})_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ (12), PMe_2Ph (19)) führt unter Farbaufhellung zu den entsprechenden Dithioalkoxycarbonyl-Derivaten, deren Carbonylbanden im Mittel um ca. 40 cm^{-1} kürzerwellig liegen als die der jeweiligen Vorstufe ^{50,77)}. Beide Effekte lassen sich auch bei stöchiometrischer Protonierung von (12) und (19) mit $\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}$ beobachten (vgl. Tab. 3). Für die Bildung der neuartigen $\eta^2\text{-CS}_2\text{H}$ -Komplexe (20a,b) spricht weiterhin das Auftreten einer IR-Absorption im $\nu(\text{SH})$ -Bereich sowie die nur geringe Verschiebung der $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Frequenz bei gleichzeitiger Intensitätsabnahme (vgl. Kap. I.1.4. u. I.3.2.).



Im $\text{IR}(\text{KBr})$ -Spektrum des protonierten Triphenylphosphan-Komplexes (20a) treten zumeist zusätzlich Banden von freiem CS_2 (1510 cm^{-1}) und $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ (1880 cm^{-1}) auf, das in Säuren in komplexer Weise weiterreagiert ⁷⁸⁾.

Tab. 3: Charakteristische IR-Absorptionen [CH_2Cl_2 ; cm^{-1}] der $\eta^2\text{-CS}_2\text{-}$ und $\eta^2\text{-CS}_2\text{H-Eisenkomplexe}$

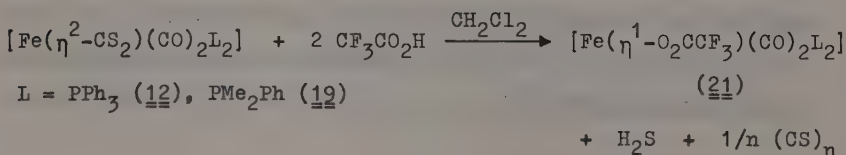
(<u>12</u>)	(<u>20a</u>)	(<u>19</u>)	(<u>20b</u>)	Zuordnung
	2460 s, br ^a		2490 s	$\nu(\text{SH})$
1993 sst	2025 sst	1990 sst	2027 sst	} $\nu(\text{CO})$
1932 sst	1972 sst	1928 sst	1974 sst	
1147 st ^a	1140 m ^a	1134 st ^a	1130 m	$\nu(\text{C=S})$
	1060 sst		1060 sst	$\nu(\text{BF}_4)$

^a in KBr

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch kann ausgeschlossen werden, daß es sich bei (20a) um eine Hydrido-eisen-Spezies handelt; allerdings läßt sich neben den PPh_3 -Resonanzen kein Signal ausmachen, das dem SH-Proton zuzuordnen wäre.

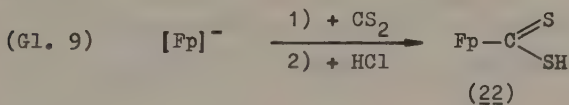
Das hygroskopische, orange Pulver konnte wegen seiner großen Zersetzlichkeit nicht weiter gereinigt werden. Schon mehrmaliges Auswaschen mit Ether führt zur teilweisen Rückbildung von (12), was für die hohe Säurestärke der protonierten Form (20a) spricht. Überraschenderweise erwies sich das Protonierungsprodukt (20b) des elektronenreicheren (19) als noch labiler und ließ sich nur in Lösung nachweisen (Tab. 3). Die Einwirkung überschüssiger Trifluoressigsäure auf (12) bzw. (19) führt zu den CS_2 -freien Komplexen (21) ⁷⁹:

(Gl. 8)

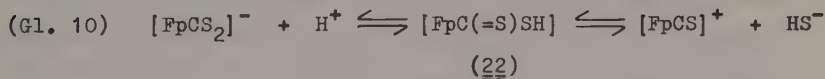


(Hydroxycarbonyl)metall-Komplexe $L_nM-COOH$ werden als Zwischenstufen bei der Oxidation von koordiniertem CO durch Metallionen, beim $^{16}O/^{17}O$ -Austausch in Metallcarbonylen, bei der homogen katalysierten Wassergas-Reaktion und bei der Umsetzung von Metallcarbonylen mit Wasser postuliert⁸⁰⁾. Inzwischen konnten einige Metallocarbonsäuren auch in Substanz isoliert und zumindest teilweise charakterisiert werden^{80,81)}.

Durch Umsetzung äquimolarer Mengen Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)ferrat, Carbondisulfid und etherischer HCl in THF bei $-78^\circ C$ gelang uns nun erstmals die Darstellung einer Metallo-dithiocarbonsäure :



Führt man diese Reaktion dagegen in Dichlormethan durch, reagiert das intermediär gebildete (22) sofort unter H_2S -Entwicklung zum bekannten Thiocarbonylkomplex $[FpCS]Cl$ ⁸²⁾ weiter. Möglicherweise spielen in Lösung ähnliche Dissoziationsgleichgewichte wie bei $[Cp(CO)(Ph_3P)Fe-COOH]$ eine Rolle⁸¹⁾ :



Im Festzustand ist (22) thermisch unerwartet stabil (Zp.: $73^\circ C$) und bei $-30^\circ C$ unter Schutzgas monatelang haltbar. Bei Zutritt von Feuchtigkeit entsteht allmählich der rote Zweikernkomplex $[FpC(=S)SFp]$ mit einem weiteren CS_2 als Solvatmolekül.

Spektroskopische Daten von analysenreinem (22) sind in Tab. 4

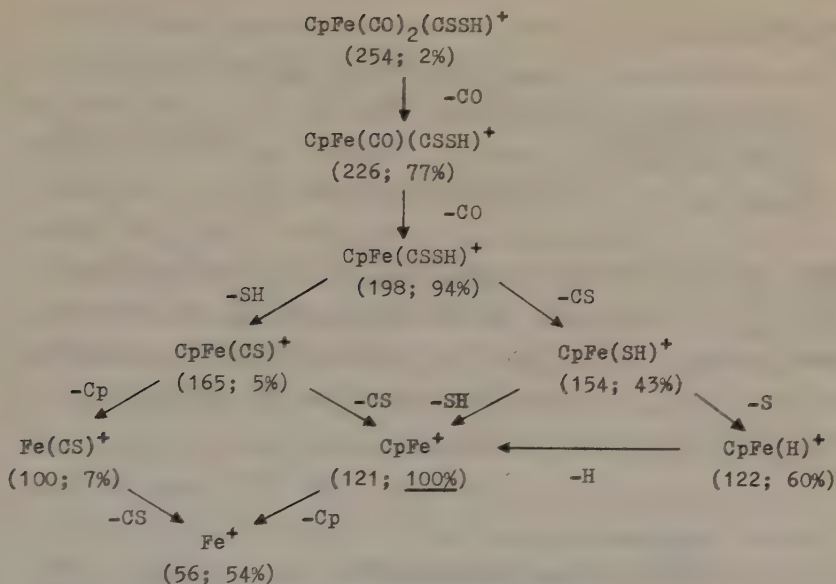
Tab. 4: IR[cm⁻¹]- und ¹H-NMR[ppm]-Spektrum von FpC(=S)SH (22)

IR(KBr)	Zuordnung	IR(CH ₂ Cl ₂)	Zuordnung
2340 m,br	ν(SH)	2485 s	ν(SH)
2015 sst	ν(CO)	2030 sst	ν(CO)
1953 sst	ν(CO)	1986 sst	ν(CO)
1040 m-st	ν(C=S)	1045 st	ν(C=S)
902 m	δ(CSH)	¹ H-NMR(CCl ₄)	
719 m-st	ν(C-S)		
620 m-st	} δ(FeCO)		
587 m-st			
560 st			
500 m	ν(FeC)	δ = 5.00	Cp (5H)
448 s	ν(FeC)	6.85	SH (1H)
		(6.70) ^b	(SH)
		(6.35) ^c	(SH)

^a CO₂ kompensiert ! ^b in CDCl₃ ^c in CD₂Cl₂

aufgeführt. Auffällig ist besonders die tiefe Lage der ν(SH)-Absorption im Festkörper-IR-Spektrum, die auf eine S-H....S=C<-Brückenbindung hindeutet ⁸³⁾. Das stark verbreiterte SH-Signal im ¹H-NMR-Spektrum zeigt zudem Protonenaustausch an. Seine nur wenig konzentrationsabhängige Lage (δ_{SH} = 6-7 ppm) ^{*)} stimmt mit dem SH-Resonanzbereich von Alkylthioxanthogensäuren ⁸⁴⁾ überein, was für die von Ellis ¹⁵⁾ diskutierte Analogie Fp ≅ RS sprechen mag. Berücksichtigt man den unterschiedlichen Masseneinfluß der Fp- und RS-Gruppe, lassen sich auch die IR-Frequenzen des CS₂H-Liganden von (22) mit denen von RS-CS₂H gut vergleichen ⁸³⁾. Die Lagen der CO-Valenzschwingungen sind wie die

^{*)} Dithioformiato(S₂C-H)-Resonanzen werden dagegen im Bereich δ = 10-14 ppm gefunden ¹¹⁾.

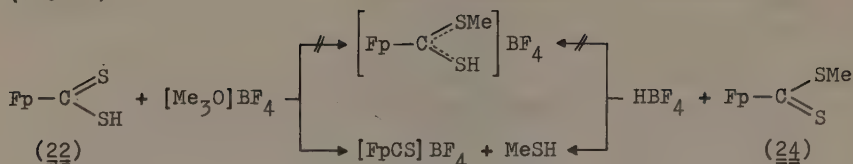


Schema 2: Fragmentierung von FpC(=S)SH (22)
(m/e - Werte bezogen auf ^{56}Fe und
rel. proz. Intensitäten in Klammern)

der Cp-NMR-Resonanz typisch für Neutralkomplexe der Form Fp-L ^{85,86}).
Im Massenspektrum von (22) tritt das Molekülion, dessen Zerfall in Schema 2 dargestellt ist, nur mit geringer Intensität auf.

Um den Bis(mercapto)carben-Komplex $[\text{FpC(SH)}_2]\text{BF}_4$ (23) darzustellen, wurde (22) in Benzol gelöst und tropfenweise mit etherischer Tetrafluoroborsäure versetzt. Die fast augenblicklich ausflockende gelbe Substanz erwies sich jedoch als $[\text{FpCS}]\text{BF}_4$. Das selbe Produkt bildet sich bei der Alkylierung von (22) mit Oxoniumsalzen und bei der stöchiometrischen Protonierung des Ferriodithioesters (24) (Gl.11).

(Gl. 11)

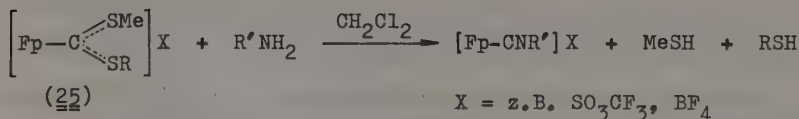


Damit scheinen auch Monoalkylderivate von (23) nicht existenzfähig^{*)}. Daß die Ursache hierfür größtenteils in der hohen Bildungstendenz von Mercaptanen bzw. Schwefelwasserstoff zu suchen ist, wird durch die problemlose Darstellung des Fp-Derivats $[\text{FpC}(\text{SH})\text{SFp}]\text{BF}_4$ nahegelegt (vgl. Kap. I.2.2.).

I.1.3. Zur Reaktivität von $[\text{FpC}(=\text{S})\text{SMe}]$

Die Eliminierung von Thioethern R_2S ist offenbar wenig begünstigt, so daß die Alkylierung von $[\text{FpC}(=\text{S})\text{SMe}]$ (24) mit Oxoniumsalzen oder Alkylfluorosulfonaten in glatter Reaktion zu den relativ beständigen Dithiocarbenkomplexen $[\text{FpC}(\text{SMe})\text{SR}]\text{X}$ (25) führt^{87,88)}. Deren Reaktivität wurde inzwischen eingehend untersucht, vor allem das Verhalten gegenüber Nucleophilen^{29,89)}. Hervorzuheben sind besonders die Umsetzungen von (25) mit primären Aminen, die Isocyanid-Verbindungen ergeben⁸⁸⁾:

(Gl. 12)

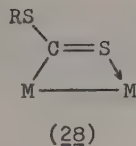
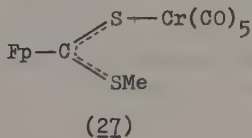


*) Auch die kürzlich berichtete Protonierung von $[(\text{OC})_5\text{WC}(\text{S})\text{SMe}]^-$ führt unter MeSH-Entwicklung zu $(\text{OC})_5\text{WCS}$; l.c. 30).

Diese Methode ergänzt die in unserem Arbeitskreis entwickelten "Isocyanidsynthesen am Komplex", die auch die Darstellung von nichtexistenten oder nur schwer zugänglichen Isocyanid-Liganden ermöglichen ⁹⁰⁾. Doch schon bei Verwendung sterisch anspruchsvoller und schwächer basischer Amine werden die Grenzen dieses an sich eleganten Verfahrens (Gl. 12) offenbar ⁹¹⁾.

Wie eigene Versuche zeigen, reagieren schon wasserfreies Hydrazin oder seine substituierten Homologen nicht mehr im Sinne von Gl. 12, sondern induzieren nur die Bildung des Trialkylortho-thioformiato-Komplexes $[\text{FpC}(\text{SR})_3]$ (26). Als zu wenig nucleophil erwies sich auch die NH_2 -Funktion von Pentacarbonyl(isodiazomethan)chrom ⁹²⁾, über dessen Röntgenstrukturanalyse in Kap. IV.3. berichtet wird. Die Reaktion zum gewünschten Komplex $[(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{CNNC}-\text{Fp}]\text{X}$ ließ sich auch nicht mittels einer Hilfsbase wie NEt_3 erzwingen; vielmehr erfolgte auch hier lediglich die Umwandlung (25) $\rightarrow$ (26). Erfolgreicher verlief dagegen ein Testversuch mit Allylamin, der in mäßiger Ausbeute zu gelbbraunem $[\text{Fp}(\text{CNCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\text{SO}_3\text{CF}_3$ $[\text{IR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}): 2230 \text{ m } \nu(\text{CN}), 2077 \text{ u. } 2048 \text{ sst } \nu(\text{CO})]$ führte.

Es ist bekannt, daß Moleküle mit einer $>\text{C}=\text{S}$ - Gruppe durch Koordination an Pentacarbonylmetall(VIA)-Fragmente stabilisiert werden können ⁹³⁾. Die durch Umsetzung von (24) mit photolytisch erzeugtem $\text{Cr}(\text{CO})_5$ THF erhaltene orange Verbindung (27) ist in der Tat thermisch stabiler (Zp.: 95°C) als der Ausgangskomplex (24) (Zp.: 72°C). Entsprechendes wurde auch beim kürzlich beschriebenen



Tab. 5: IR- und ^1H -NMR-Daten von $[\text{FpC}(=\text{S})\text{SMe}]$ (24) und $[\text{FpC}(\text{SMe})\text{S}\{\text{M}(\text{CO})_5\}]$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (27), Mo (29))

IR(KBr) [cm^{-1}]			Zuordnung
(<u>24</u>)	(<u>27</u>) ^a	(<u>29</u>) ^a	
	<u>2058</u> m-st	<u>2062</u> m	} $\nu(\text{CO})^b$
2027 sst	2037 sst	2035 st	
1980 sst	1994 sst	1995 st	
	<u>1982</u> Sch	<u>1980</u> Sch	
	<u>1934</u> sst	<u>1925</u> sst	
	<u>1900</u> Sch	<u>1895</u> st	
	975 m	970 s	$\nu(\text{Me})$
1021 sst	927 m-st	925 m	$\nu(\text{C}=\text{S})^c$
744 m-st	798 m	800 s	$\nu(\text{C}-\text{S})^c$
698 m	748 s	747 s	$\nu(\text{SMe})$
	<u>669</u> sst		} $\delta(\text{MCO})$
	<u>645</u> sst		
622 m-st	611 m		
590 m-st	581 m-st		
558 m-st	549 m		
502 m	500 s		$\nu(\text{MC})$
	<u>452</u> m-st		$\nu(\text{MC})$
^1H -NMR(CDCl_3); δ [ppm]			
4.95	5.07		
2.68	2.95		
			Cp (5H)
			SMe (3H)

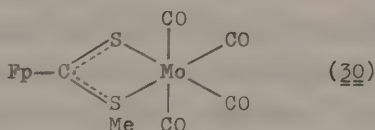
^a $\text{M}(\text{CO})_5$ -Absorptionen sind unterstrichen

^b in CH_2Cl_2 ^c bzw. $\nu(\text{CS}_2)$

$[(\text{OC})_5\text{WC}(\text{SMe})\text{SFp}]$ festgestellt ³⁰). Ein zweiter Typ eines Dithio-
ester-verbrückten Zweikernkomplexes enthält das Strukturele-
ment (28) 94-97).

Die für (27) gewählte Dithiocarben-Schreibweise trägt den spektroskopischen Befunden (Tab. 5) Rechnung, insbesondere dem tiefelfeldverschobenen $\text{SMe-}^1\text{H-NMR}$ -Signal und dem geringen Frequenzabstand der beiden $\nu(\text{CS})$ -IR-Absorptionen. Das IR-Spektrum zeigt weiterhin das für die Gruppierung $(\text{OC})_5\text{Cr-S=C<}$ typische $\nu(\text{CO})$ -Bandenmuster ^{93,98,99}. Die CO-Valenzschwingungen der eisenständigen Carbonylliganden von (27) liegen um durchschnittlich 12 cm^{-1} über denen in (24) und zeigen damit eine relative Positivierung des Eisenatoms an.

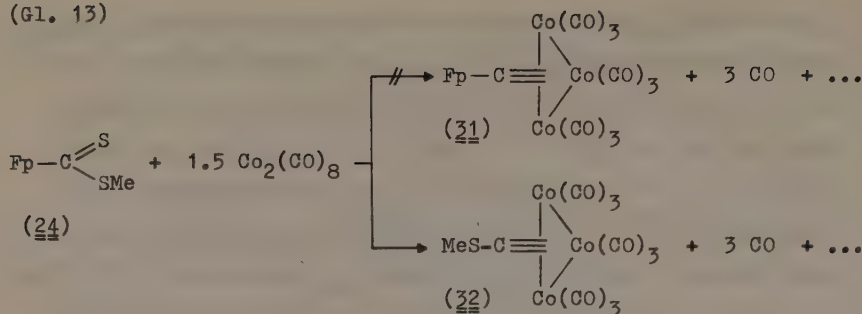
Die Umsetzung von (24) mit $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{nor}]$ führt, wie das IR-Spektrum beweist (Tab. 5), wieder auch zum Pentacarbonylderivat $[\text{FpC}(\text{SMe})\text{S}\{\text{Mo}(\text{CO})_5\}]$ (29). Möglicherweise ist die Elektronendichte an der Methylmercapto-Gruppe zu gering, um den erwarteten Tetracarbonylmolybdän-Komplex mit bidentatem Ferriodithioester-Liganden (30) zu bilden.



Patin et al. ¹⁰⁰ berichten, daß organische Dithioester $\text{RCS}_2\text{R}'$ mit überschüssigem Octacarbonyldikobalt unter Entschwefelung $[-\{\text{S}\}, -\{\text{SR}'\}]$ zu Clustern des Typs $[\text{Co}_3(\text{CO})_9]\text{C-R}$ reagieren. Analog sollte aus dem Ferriodithioester (24) das noch unbekannte Metalloderivat (31) zugänglich sein (Gl. 13), das durch Umsetzung von $[\text{Co}_3(\text{CO})_9]\text{C-Cl}$ mit $\text{Na}[\text{Fp}]$ nicht erhalten werden konnte.

Beim Zusammengeben der in Ether gelösten Reaktionskomponenten wird sofort eine heftige CO-Entwicklung beobachtet. Nach chromatographischer Auftrennung des entstandenen Produktgemisches ließ

(Gl. 13)



sich jedoch in keiner Fraktion das gewünschte Produkt (31) nachweisen; dafür konnte die schwarzviolette Verbindung (32) isoliert werden. Daß hier eine Fragmentierung in {Fp}, {S} und {CSMe} erfolgt, ist wohl auf die relative Labilität der Fe-C-Bindung in (24) zurückzuführen.

Während die zu (32) homologen Alkylmercaptomethylidintrikobalt-nonacarbonyle bereits nach anderen Methoden synthetisiert wurden ¹⁰¹⁾, ist das Methylmercapto-Derivat (32) unseres Wissens nicht beschrieben; es wurde deshalb ausführlich spektroskopisch (Tab. 6) und analytisch charakterisiert. Das Molekülion (m/e = 488) und sämtliche CO-ärmeren Molekülfragmente bis hin zum Basispeak des CO-freien [Co₃CSMe]⁺ erscheinen im Massenspektrum von (32) als zehn äquidistante Liniengruppen. Eine zweite um 15 Masseneinheiten (≅ Me) differierende Zerfallsreihe ist nach Abspaltung der ersten drei Carbonylliganden erkennbar und endet beim Ion [Co₃CS]⁺. Im IR-Spektrum (Tab. 6) ist neben dem üblichen ν(CO)-Muster des [Co₃(CO)₉]-Teils ¹⁰¹⁾ eine relativ hochfrequente ν(CS)-Schwingung auszumachen, die auf einen erheblichen Doppelbindungsanteil der CS-Bindung schließen läßt.

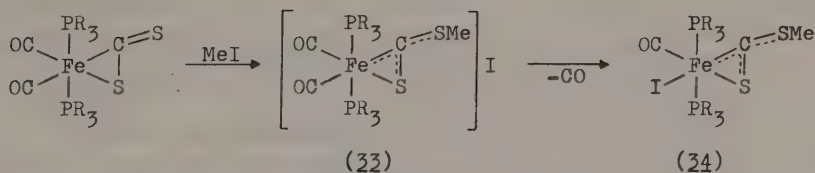
Tab. 6: IR[cm⁻¹]- und ¹H-NMR-Spektrum von [Co₃(CO)₉]CSMe (32)

IR(n-Pentan)	Zuordnung	IR(KBr)	Zuordnung
2102 m-st	} v(CO)	950 Sch	9(Me)
2055 sst		928 m-st	v(CS)
2038 sst		700 s	v(SMe)
2020 m-st		624 m	} δ(CoCO)
1985 m		586 m	
		533 m-st	
¹ H-NMR(CDCl ₃)	SMe	509 st	} v(CoC)
δ [ppm]		475 m	
2.88		450 m	
		390 m	

I.1.4. Alkylierung von η²-CS₂-Komplexen

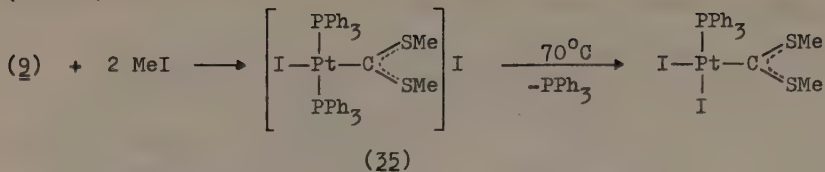
Die Eisenkomplexe [Fe(η²-CS₂)(CO)₂(PR₃)₂] bilden mit überschüssigem Methyljodid je nach Phosphan-Ligand kationische (33) oder neutrale (34) η²-CS₂Me-Verbindungen ^{50,77}:

(Gl. 14)



Im Gegensatz dazu reagiert [Pt(η²-CS₂)(PPh₃)₂] (9) unter gleichen Bedingungen — oder besser in reinem MeI — sofort zum gelben Dithiocarbenkomplex (35); Erwärmen in Benzol führt zur Substitution eines PPh₃-Liganden durch das Iodid-Gegenion ⁶³ :

(Gl. 15)

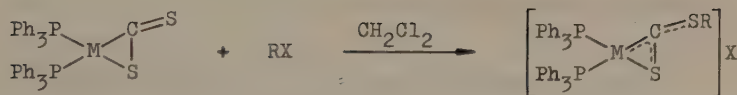


Um auch die zu (33) analoge Platinverbindung zu realisieren, die als Zwischenstufe bei der Bildung von (35) anzunehmen ist, wurde (9) in Benzol mit der äquimolaren Menge MeI versetzt. Die Reaktionslösung dunkelt zuerst kontinuierlich und gewinnt erst nach ca. 3 h die anfängliche orangerote Farbe wieder zurück. Das ^1H -NMR-Spektrum der daraus isolierten dunkelgelben Substanz zeigt PPh_3 -Resonanzen, jedoch kein SMe-Signal. Aufgrund von Leitfähigkeitsmessung, C,H-Analyse und IR-Spektrum [(KBr): 938 u. 874 cm^{-1}], welches das typische $\nu(\text{CS}_2)$ -Bandenmuster des Strukturelements $\text{Pt}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \nearrow \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{M}$ (vgl. Kap. I.4.4.) aufweist, ist das Produkt als $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IPt}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \nearrow \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$ (36) zu formulieren.

Der Reaktion liegt wahrscheinlich ein radikalischer Mechanismus zugrunde, wie er häufig für oxidative Additionen von Alkylhalogeniden an Übergangsmetallverbindungen diskutiert wird ¹⁰²⁾. Gleiches gilt wohl für die Umsetzung von (9) mit 1,2-Diodethan. Statt des erwarteten 1,3-Dithian-2-yliden-Komplexes, für den in $[\text{MBr}(\overline{\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{S}})(\text{CO})(\text{CNR})(\text{PPh}_3)]\text{X}$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ru}$) ¹⁰³⁾ vergleichbare Vorbilder existieren, wird analysenreines hellgelbes $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IPt}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \nearrow \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$ (37) erhalten.

Die gesuchten Platin- bzw. Palladium-Verbindungen mit η^2 -koordiniertem Dithioester lassen sich jedoch fassen, wenn man stärkere Alkylierungsmittel mit nichtkoordinierendem Anion verwendet (Gl. 16). Die in Lösung sehr labilen, gelben (38) bzw.

(Gl. 16)



M = Pt (9), Pd (10)

M = Pt (38), Pd (39)

a) R = Me; X = CF₃SO₃

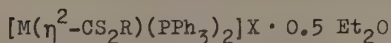
b) R = Et; X = BF₄

orangen (39) Komplexe konnten analytisch und spektroskopisch (Tab. 7) charakterisiert werden. Sie enthalten durchwegs Diäthyl-ether, der auch durch Erhitzen (ca. 50°C) im Hochvakuum nicht zu entfernen ist.

Vergleicht man die IR-Spektren der Produkte (38, 39) mit denen ihrer Vorstufen (Tab. 2, S.9), so ist die für exo-S-Koordination typische Frequenz- und Intensitätserniedrigung der ν(C=S)-Absorptionen feststellbar ^{36,50,77}; die ν(C-S)- und ν(SR)-Banden sind hier durch die starken PPh₃-Absorptionen (ca. 740 und 690 cm⁻¹) verdeckt.

Roper und Mitarbeiter ^{104,105} fanden, daß η²-Dithioesterkomplexe des Osmiums, Rutheniums und Iridiums bei Einwirkung von Nucleophilen einer η² → η¹-CS₂R-Isomerisierung unterliegen (vgl. Schema 4). Diese Reaktion ist jedoch nicht auf (38) und (39) übertragbar, wie ein Test mit [NEt₄]I ergab. Im Falle der Platinverbindung (38b) wird lediglich wiederum ein Carbondisulfid-verbückter Zweikernkomplex vom Typ [L₂(X)Pt-C^S₂ML₂]⁺ erhalten, wie er generell aus (9) in Gegenwart von Halogenquellen entsteht (vgl. Kap. I.4.).

Tab. 7: Charakteristische spektroskopische Daten von



Verbindung	IR(KBr) [cm ⁻¹]		¹ H-NMR(CDCl ₃) δ [ppm] ^a
	ν(CS)	Absorptionen von X	
M= Pt (<u>38a</u>) R= Me X= CF ₃ SO ₃	1133 m ^b	1270 sst, 1225 m 1150 st, 1030 st 633 st	2.95 (s, Me) 7.25 (m, Ph)
M= Pt (<u>38b</u>) ^c R= Et X= BF ₄	1130 m	1055 sst	1.38 (t, Me) u. 3.37 (q, CH ₂ S) {J = 7.8 Hz} 7.25 (m, Ph)
M= Pd (<u>39a</u>) R= Me X= CF ₃ SO ₃	d	1270 sst, 1225 m 1150 st, 1030 st 633 st	2.91 (s, Me) 7.30 (m, Ph)
M= Pd (<u>39b</u>) R= Et X= BF ₄	1165 m	1055 sst	1.24 (t, Me) u. 3.33 (q, CH ₂ S) {J = 7.5 Hz} 7.20 (m, Ph)

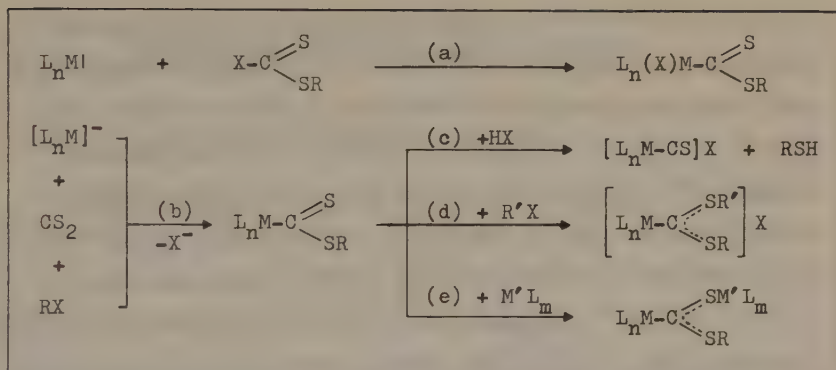
^a Zusätzliche Ethersignale [δ = 1.17 u. 3.44 ppm mit J = 6.6 Hz] entsprechender rel. Intensität.

^b Nach Austausch des Anions gegen Hexafluorophosphat erkennbar.

^c Enthält ca. 1 Mol Et₂O. ^d Durch Absorptionen von X verdeckt.

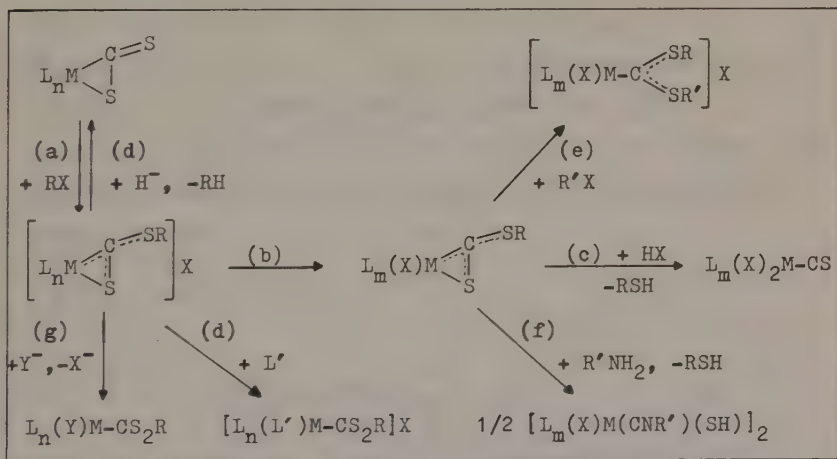
I.1.5. η¹/η² - Dithioesterkomplexe — eine Übersicht

Synthesen und Reaktionsweisen von η¹- und η²-CS₂R-Komplexen sind in den Schemata 3 und 4 zusammengefaßt. Beide Koordinationsarten sind inzwischen durch mehrere Röntgenstrukturanalysen



Schema 3: Synthesen und Reaktionen von η^1 -CS₂R-Komplexen

(a) l.c. 109 (b) l.c. 82, 106, 110 (c) l.c. 82, 105, 110 (d) l.c. 88, 105, 111 (e) l.c. 112;
Kap. I.1.3.



Schema 4: Synthese und Reaktionen von η^2 -CS₂R-Komplexen

(a) l.c. 11, 26, 28, 36, 50, 77; Kap. I.1.4.
(b) l.c. 11, 77 (c) l.c. 114, 115 (d) l.c. 47
(e) l.c. 11, 63, 105, 114 (f) l.c. 113
(g) l.c. 47, 104.

abgesichert ^{36,105-108}). Diese weisen den η^1 -CS₂R-Liganden als schwachen π -Akzeptor aus ¹⁰⁷). Für die η^2 -Dithioesterfunktion sind praktisch identische Abstände im CS₂-Fragment charakteristisch, die an die Situation in η^1 -C-Dithiocarbenkomplexen erinnern ³⁶). Andererseits lassen sich η^2 -CS₂R-Verbindungen in erster Näherung als nur unwesentlich modifizierte π -Carbonylsulfidkomplexe auffassen, wie ihr ν (CS)-Absorptionsbereich (1190 - 1070 cm⁻¹) nahelegt (vgl. S.4). Die entsprechenden ν (CS)-Frequenzen des η^1 -CS₂R-Typs werden dagegen bei 1020 ± 40 cm⁻¹ gefunden, so daß zwischen beiden Bindungsarten IR-spektroskopisch unterschieden werden kann.

Bildungstendenz und Stabilität. Demgegenüber sind $\eta^1(\text{C}):\eta^1(\text{S})\text{-CS}_2$ -verbrückte Heterozweikernkomplexe wesentlich labiler und nur schwer rein darzustellen ^{15,95}). Dies trifft auch für das orange-rote (41) zu, das aus "in situ" erzeugtem $[\text{FpCS}_2]^-$ -Anion und $\text{CpRu}(\text{CO})_2\text{I}$ (RpI) als elektrophiler Metallkomponente aufgebaut werden konnte (Gl. 17b). Zumeist sind im Rohprodukt in geringer Menge Fp_2 bzw. FpRp enthalten, die sich nur durch verlustreiches mehrfaches Umkristallisieren beseitigen lassen. Als ein Reinheitskriterium für (41) kann somit das Fehlen einer für Brückencarbonyle typischen IR-Absorption (hier ca. 1780 cm^{-1}) herangezogen werden.

Tab. 8: IR- und ^1H -NMR-Spektren von $[\text{FpC}(=\text{S})\text{SFp}]$ (40) und $[\text{FpC}(=\text{S})\text{SRp}]$ (41)

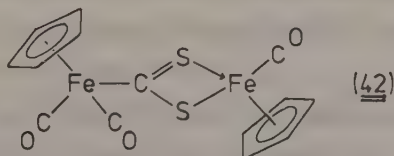
Verbindung	IR(CH_2Cl_2) [cm^{-1}]		^1H -NMR(CDCl_3) $\delta(\text{Cp})$ [ppm]
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CS})^{\text{a}}$	
(<u>40</u>)	2026 sst 1980 sst	1000 st	4.97
	2012 sst 1970 Sch	732 m-st	4.85
(<u>41</u>)	2035 sst 1987 sst	1010 st	5.40 ^b (Rp)
	2023 sst 1975 Sch	745 m	4.88 (Fp)

^a in KBr

^b Zusätzlich CH_2Cl_2 -Signal bei $\delta = 5.32$ ppm.

Wie aus Tab. 8 ersichtlich, unterscheiden sich die IR-Spektren der beiden Ferriodithiocarboxylato-Komplexe nur geringfügig. Ihre $\nu(\text{CS})$ -Frequenzen liegen im erwarteten Bereich ($1050 - 950$ bzw. $800 - 700\text{ cm}^{-1}$). Auffallend ist das Auftreten von zweimal zwei Carbonylbanden, das die unterschiedliche

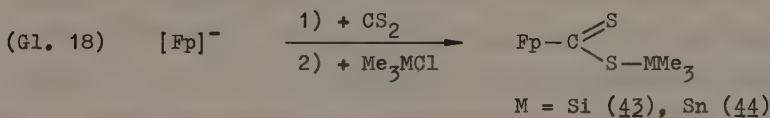
Umgebung der Metallatome widerspiegelt. Entsprechend erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum zwei Cp-Signale bei Raumtemperatur, wobei das weniger entschirmte wahrscheinlich jeweils dem C-kordinierten Fp-Rest zuzuordnen ist (vgl. Kap. I.5.1.). Bei (41) tauchen bereits nach kurzer Meßzeit weitere Resonanzen bei $\delta = 5.5$ und $\delta = 4.8$ ppm auf. Eine solche durch die "hohe" Meßtemperatur von ca. 40°C bedingte Zersetzung ist bei (40) nicht feststellbar. Im Massenspektrum beider Komplexe sind die Ionen $[\text{M} - n\text{CO}]^+$ ($n = 1-4$), $[\text{M} - \text{CS}_2]^+ \cong [\text{Fp}_2]^+$ bzw. $[\text{FpRp}]^+$ und deren übliche Fragmentierungen zu beobachten ^{118a)}; ein Molekülpeak tritt jedoch nicht auf. Dieser erscheint bei FpCS₂-Verbindungen, falls überhaupt erkennbar, generell mit geringer Intensität, was auf eine leichte Abspaltbarkeit einer CO-Gruppe (s.o.) hindeutet. Bei (40) ¹⁵⁾ und (41) wird in der Tat unter thermischen und photochemischen Bedingungen bevorzugt ein Carbonylligand aus dem C-gebundenen Dicarboxyl(η -cyclopentadienyl)eisen-Rest eliminiert und damit die Zersetzung dieser Komplexe eingeleitet. Demnach sollten auch Substitutionen bevorzugt an diesem Eisenzentrum ablaufen und womöglich stabilere Derivate ergeben. Es ist nun verständlich, warum Versuche scheiterten, durch CO-Substitution am S-tragenden Eisenatom zum chelatartigen (42) zu kommen *).



*) (42) ist neuerdings durch Erhitzen von $[\text{FpC}\{\text{SW}(\text{CO})_5\}\text{SFp}]$ in Dichlormethan zugänglich; l.c. 159).

Aufgrund der Thermo- und Photolabilität von (40) und (41) konnten auch keine reproduzierbaren Raman-Spektren erhalten werden.

Als weitere Vertreter dieses Strukturtyps wurden die Trimethylsilyl-(43)- und Trimethylstannyl-(44)-Derivate von (22) dargestellt (Gl. 18), die als Bindeglied zwischen Metallodithioestern und den zweikernigen CS₂-verbrückten Übergangsmetallverbindungen zu betrachten sind.



Die ursprüngliche Absicht, sie als "Lagerform" des in Substanz nicht isolierbaren Addukts [FpCS₂]⁻ zu verwenden, mußte jedoch infolge der erheblichen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit sowie ihrer geringen thermischen Stabilität aufgegeben werden.

Das Massenspektrum von (43) ist von Massenlinien überlagert, die eindeutig dem zweikernigen [FpC(=S)SFP] (40) zuzuordnen sind; (40) entsteht ebenso bei Einwirkung von Feuchtigkeit auf (43) bzw. (44). Das besser handhabbare (44) läßt sich vor allem durch das typische Sn-Isotopenmuster des Molekülpeaks sicher identifizieren. Die Präsenz der SiMe₃- bzw. SnMe₃-Gruppe ist auch aus den IR-Spektren (Tab. 9) ersichtlich. Die ν(CO)- und ν(CS)-Bandenlagen ähneln erwartungsgemäß denen von [FpC(=S)SMe] (vgl. Tab. 5).

Um weitere Komplexe mit einer η¹(C):η¹(S)-CS₂-Brücke zu synthetisieren, wurde auch [Pt(η²-CS₂)(PPh₃)₂] mit Metallhalogenverbindungen wie AuCl(PPh₃) und Ph₃SnCl zur Reaktion gebracht. Die anfallenden grünlichen Produkte enthalten zwar noch Schwefel, weisen jedoch im IR-Spektrum keine ν(CS)-Absorptionen auf.

Tab. 9: IR-Spektren [KBr ; cm^{-1}] von $[\text{FcC}(=\text{S})\text{SMMe}_3]$
($\text{M} = \text{Si}$ (43), Sn (44))^a

Verbindung	$\nu(\text{CO})^b$	$\nu(\text{CS})$	$\nu(\text{Me})$	$\delta(\text{MMe}_3)$	$\rho(\text{MMe}_3)$
(<u>43</u>)	2028 sst 1978 sst	1010 st 708 m-st	2950 s 2890 s	1235 m	743 s 690 m ^c
(<u>44</u>)	2020 sst 1978 sst	998 sst 728 st	2980 s 2910 s	1183 s 1174 s	770 m

^a Zuordnung der MMe_3 -Absorptionen gemäß l.c. 118b).

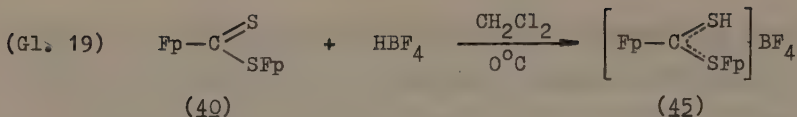
^b in CH_2Cl_2 ^c $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$

I.2.2. Protonierung und Alkylierung

Die vorgestellten Ferriodithiocarboxylato-Metallkomplexe verfügen über ein noch koordinationsfähiges Schwefelatom, das dem exo-S-Atom von $\eta^2\text{-CS}_2$ -Verbindungen vergleichbar ist. So lag es nahe, sie ebenfalls mit einfachen Elektrophilen wie H^+ und R^+ umzusetzen.

Tropft man zur roten Dichlormethanolösung von (40) die äquimolare Menge etherischer Tetrafluoroborsäure zu, so erfolgt ein sofortiger Farbumschlag nach braun. Aus der Reaktionslösung läßt sich das lichtempfindliche, gelbe Salz (45) isolieren (Gl. 19), das unter Schutzgas bei -30°C wochenlang haltbar ist; in Lösung ist es allerdings nur kurze Zeit beständig.

Die Tieffeldverschiebung der Cp-Signale $[|\bar{\Delta}\delta| = 0.45 \text{ ppm}]$ im ^1H -NMR-Spektrum und der Hochfrequenzshift der Carbonylbanden

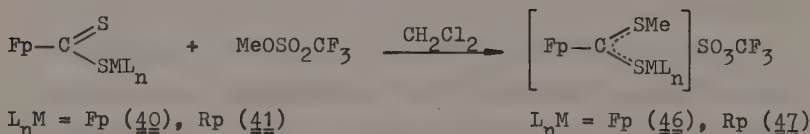


$[\bar{\Delta}\nu(\text{CO}) = 33 \text{ cm}^{-1}]$ im Schwingungsspektrum von (45) (bzgl. (40), vgl. Tab. 8) sind mit einer kationischen Verbindung vereinbar (Tab. 10). Zudem kommen sich die beiden $\nu(\text{CS})$ -Frequenzen deutlich näher $|\Delta| = 140$ (45) bzw. 268 cm^{-1} (40)], was auf dithiocarbenartige Bindungsverhältnisse hinweist. Überraschend gut erkennbar und scharf ist die Valenzschwingungsbande der SH-Gruppe, deren Anwesenheit auch durch ein Singulett entsprechender relativer Intensität im ^1H -NMR-Spektrum angezeigt wird.

Bei der Umsetzung der Komplexe (41) und (44) mit Protonensäure lassen sich die gleichen Phänomene wie bei der Protonierung von (40) beobachten, jedoch konnten die klebrigen, dunkelbraunen Produkte bislang nicht analysenrein erhalten werden.

Erfolgreicher dagegen verlief die Alkylierung von (40) und (41) mit "magic methyl" :

(Gl. 20)



Da die kationischen Rohprodukte von Neutralverbindungen (z.B. Fp_2) hier leicht abtrennbar sind, brauchen die Ausgangssubstanzen (40, 41) keinen hohen Reinheitsgrad aufweisen. Trotz der bekannt schlechten Kristallisierungstendenz vergleichbarer Trifluoromethylsulfonate ²⁹⁾ konnten die Komplexe (46) und (47) aus

Tab. 10: IR- und ^1H -NMR-Spektren von $[\text{FpC}(\text{SH})\text{SFp}]\text{BF}_4$ (45),
 $[\text{FpC}(\text{SMe})\text{SFp}]\text{SO}_3\text{CF}_3$ (46) und $[\text{FpC}(\text{SMe})\text{SRp}]\text{SO}_3\text{CF}_3$ (47)

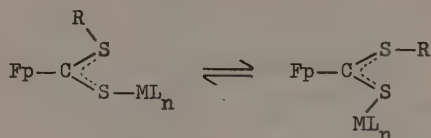
IR(KBr) ^a [cm^{-1}]			Zuordnung
(<u>45</u>)	(<u>46</u>)	(<u>47</u>)	
2530 m			$\nu(\text{SH})$
2050 sst	2043 sst	2050 sst	} $\nu(\text{CO})^b$
2007 sst	2000 sst	2044 Sch	
		2002 sst	
	970 s	980 s	$\rho(\text{Me})$
912 st	922 st	924 st	
	810 m	815 m	} $\nu(\text{CS})$
772 m	749 m	752 m	
	708 s	709 s	
		611 m-st	} $\delta(\text{MCO})$
601 st	600 st	601 m	
582 m	580 m	583 m	
568 st	569 st	572 m-st	
543 m-st	547 st	550 st	
		518 m	} $\nu(\text{MC})$
487 m	498 m	503 m	
		489 m	$\nu(\text{MC})$
^1H -NMR(CDCl_3); δ [ppm]			
5.44	5.33	5.67	
5.29	5.26	5.28	
6.00	3.33	3.30	
			Cp
			Cp
			SH/SMe

^a Absorptionen der Anionen siehe Tab. 7; ^b in CH_2Cl_2

$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ in Form dunkelgelber Blättchen erhalten werden, die erstaunlich beständig sind. Dieser Stabilitätswachst gegenüber den Ausgangsstoffen, der sich auch in höheren Schmelzpunkten ausdrückt (vgl. Exp. Teil), ist sicher nicht auf den Salz-

charakter allein zurückzuführen. Vielmehr scheint der durch Addition der Methylgruppe bewirkte Elektronenabzug hierfür maßgebend, was entfernt an die Bindungssituation im neutralen $[\text{FpC}(\text{SMe})\text{S}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (s. S.19) erinnert.

Für beide Komplexe zeigt das ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 10) bei Raumtemperatur neben den Cp-Resonanzen ein scharfes SMe-Singulett. Da nicht geprüft wurde, ob die Linienform dieses Signals temperaturunabhängig ist, kann nicht entschieden werden, ob nur ein Isomeres vorliegt oder z.B. eine rasche Isomerisierung der Art



abläuft. Die Existenz von syn/anti-Isomeren ist beispielsweise an symmetrischen Dithiomethoxycarbenkomplexen durch Tieftemperatur-NMR-Messungen nachgewiesen worden; bei 30°C weisen diese Verbindungen infolge rascher Rotation um die C-S-Bindung ebenfalls nur eine SMe-Resonanz auf ^{29,30,88}). Auch die "schnellere" IR-Spektroskopie ermöglicht für (46,47) keine zuverlässige Aussage darüber, ob Isomere vorliegen, zumal Zuordnungen im $\nu(\text{CS})$ -Bereich hier nicht zweifelsfrei zu treffen sind.

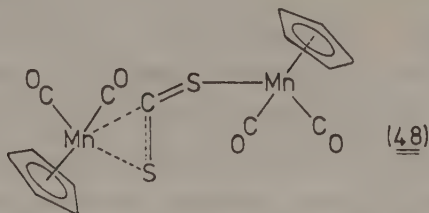
Die neuen, gut zugänglichen $\mu\text{-CS}_2\text{R}$ -Komplexe lassen eine interessante Reaktivität erwarten. So sollte die leichte Substituierbarkeit der Methylmercapto-Gruppe, die bereits an $[\text{FpC}(\text{SR})_2]^+$ demonstriert worden ist ^{29,88}), u.a. einen Weg zu verschiedenen gemischten Carbenkomplexen der Form $[\text{FpC}(\text{X})\text{SFp}]^+$ ($\text{X} = \text{SR}'$, OR, NR_2) eröffnen. Die Umsetzung mit primären Aminen verspricht

weiterhin einen Zugang zu den noch unbekannten Zweikernkomplexen mit Isothiocyanat-Brücke $[\text{FpC}(\text{NR})\text{SML}_n]$. Durch Reaktionen mit Metallbasen wie $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ sollte zudem ein gezielter Aufbau von Clustern möglich sein.

I.3. Zweikernkomplexe mit $\eta^2(\text{C},\text{S}):\eta^1(\text{S}')\text{-CS}_2$ - Brücke

I.3.1. Darstellung und Eigenschaften

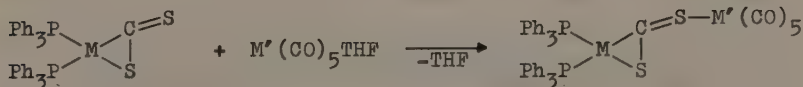
Bei der Umsetzung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}]$ mit Carbondisulfid zu $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CS}_2)]$ konnte Herberhold ²²⁾ als Nebenprodukt den zweikernigen Komplex (48) isolieren, der einen neuen Typ einer CS_2 -Brücke enthält.



Aus NMR-Untersuchungen ergab sich für (48) und den analog gebauten Dichromkomplex $[(\mu\text{-CS}_2)\{\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{p-MeC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me})\}_2]$ ¹¹⁹⁾ eine in einem weiten Temperaturbereich fluktuierende Struktur. Erst unterhalb 210 K bzw. 250 K liegt eine starre Anordnung vor, so daß die unterschiedliche Koordination der beiden 16-Elektronenfragmente an das brückenbildende CS_2 -Molekül nachweisbar ist.

Um zu entsprechenden Hetero-Zweikernkomplexen zu kommen, wurde $[\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (9) mit den photochemisch leicht zugänglichen Pentacarbonyl-THF-Komplexen von Chrom und Wolfram zur Reaktion gebracht (Gl. 21).

(Gl. 21)



M = Pt (9), Pd (10)

M = Pt (49), Pd (50)

M' = a) Cr b) W

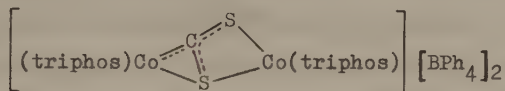
Die so in guter Ausbeute erhaltenen gelben Verbindungen (49a,b)*) sind luftstabil, zeigen einen scharfen Schmelzpunkt und bleiben auch im gelösten Zustand lange Zeit unzersetzt. Sie lösen sich gut in Dichlormethan, Aceton und THF, wobei fluoreszierende rot-orange Lösungen entstehen. In Ether, Alkoholen und insbesondere in aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist nur geringe Löslichkeit feststellbar. Aus Molmassenbestimmungen und ^{31}P -NMR-Spektren (s. Kap. I.3.2.) ist ersichtlich, daß (49a,b) im Gegensatz zum Ausgangskomplex (9) nicht mehr zur Abspaltung eines PPh_3 -Liganden neigen. Insgesamt erfährt der Ligand " $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SCS})]$ " durch Koordination an die Pentacarbonylmetall-6A-Fragmente einen deutlichen Stabilitätszuwachs.

Diese Folgerung ist für die analog dargestellten Chrom- und Wolfram-Verbindungen mit dem S-Donorliganden " $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{SCS})]$ " (Gl. 21) nur bedingt gültig. Die anfallenden dunkelorange

*) Dieser CS_2 -Brückentyp wird im folgenden auch als $\text{M}(\text{SCS})\text{M}'$ wiedergegeben; vgl. l.c. 34).

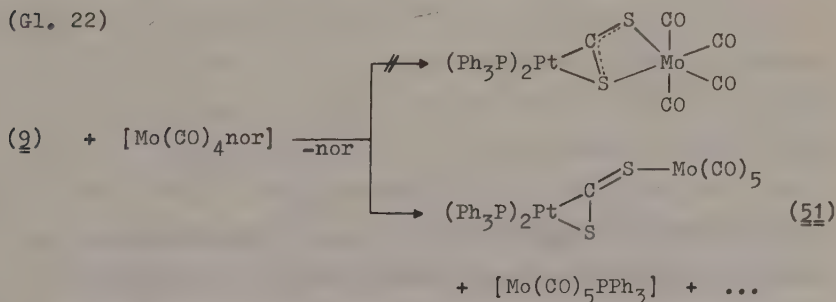
Komplexe (50a, b) sind nämlich thermisch eher etwas labiler, dafür aber in Lösung besser haltbar als (10).

Im kürzlich synthetisierten und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten



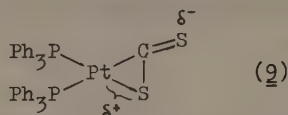
tritt ein $\eta^2\text{-CS}_2$ -Komplex als zweizähniger Ligand auf ³³⁾. Ob auch (9) unter Verwendung seiner beiden Schwefelfunktionen eine solche chelatartige Bindung eingeht, sollte ein Versuch mit Tetracarbonyl-(norbornadien)molybdän erweisen. Die fast 10 h in Anspruch nehmende Reaktion (Gl. 22) wurde dazu IR-spektroskopisch verfolgt. Bereits nach ca. 1 h ist neben den IR-Banden der Startverbindungen das typische Muster einer Pentacarbonylstufe zu erkennen, das im Verlauf der Umsetzung immer deutlicher hervortritt. Nach chromatographischer Auftrennung des Produktgemisches an Florisil/ CH_2Cl_2 wurde schließlich neben wenig Pentacarbonyl(triphenylphosphan)-molybdän der gelbe Komplex (51) rein erhalten.

(Gl. 22)



Vermutlich wird durch die Primärkoordination von $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{nor}]$

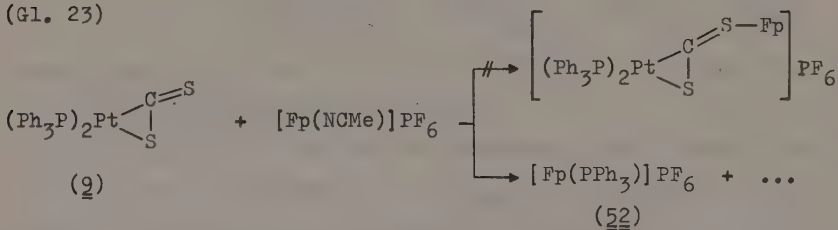
an das exo-Schwefelatom die in (9) schon bestehende reaktionsbestimmende Ladungspolarisation gemäß



derart verstärkt, daß an der zweiten Schwefelfunktion zu wenig Elektronendichte für eine Bindung an zwei Metalle zur Verfügung steht. Hierfür gibt es auch spektroskopische Hinweise (siehe Kap. I.3.2.).

Zum Aufbau eines kationischen Zweikernkomplexes mit (SCS)-Brücke schien das sehr reaktive $[\text{Fp}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ besonders geeignet. Setzt man diese Verbindung mit (9) in CH_2Cl_2 um (Gl. 23), so entsteht nach kurzer Reaktionszeit eine dunkelbraune Lösung, aus der sich mit n-Pentan goldgelbe Kristalle ausfällen lassen. Diese erwiesen sich überraschend als der Triphenylphosphaneisen-Komplex (52).

(Gl. 23)

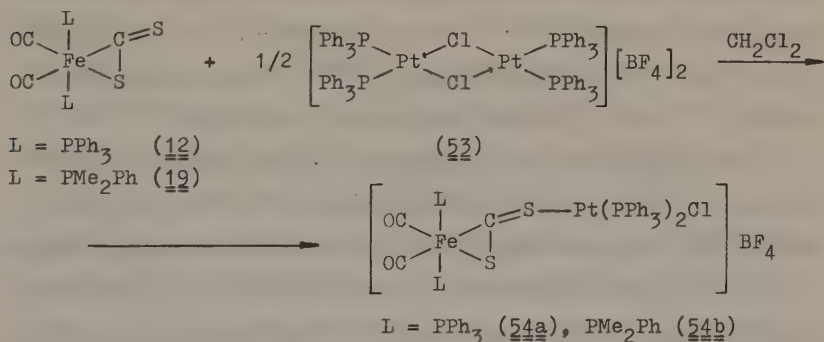


Dieser zunächst unerwartete Befund ist ein weiteres Indiz für das leichte Abdissoziieren von PPh_3 aus (9) (vgl. S.8).

Zur Aufnahme von Liganden haben sich Zweikernkomplexe mit leicht spaltbaren Halogenobrücken besonders bewährt. Bei Zugabe

von $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{BF}_4]_2$ (53) zu Dichlormethan-Lösungen von $[\text{Fe}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{CO})_2\text{L}_2]$ (Gl. 24) ist nur eine geringe Farbaufhellung zu beobachten. Um so deutlicher ist das Einsetzen der Reaktion IR-spektroskopisch erkennbar (s. Tab. 13). Die mit Ether ausfällbaren orangen bzw. gelben Produkte (54a,b) lassen sich wegen ihrer Zersetzlichkeit in Lösung nur unter erheblichen Ausbeuteverlusten weiter reinigen.

(Gl. 24)

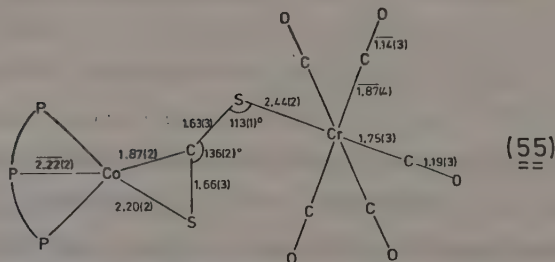


Während S-Alkylierung^{50,77}) und S-Koordination an Neutralkomplexe wie z.B. $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}]$ ¹²⁰⁾ zu einer erhöhten Stabilität der $\eta^2\text{-CS}_2$ -Komplexe (12) und (19) führt, werden diese durch Koordination an das kationische $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt}]$ -Fragment eher destabilisiert. Im Falle eines trans-konfigurierten Platinatoms könnte der Grund für die geringe Stabilität im labilisierenden trans-Einfluß eines Phosphanliganden auf die Platin-Schwefel-Bindung zu suchen sein. Durch einen Testversuch, bei dem (54a) mit der äquimolaren Menge $[\text{NEt}_4]\text{I}$ umgesetzt wurde, konnte IR-spektroskopisch die Rückbildung von (12) nachgewiesen werden. Zudem war

$[\text{Net}_4]\text{BF}_4$ und eine gelbe Verbindung isolierbar, der wahrscheinlich die Formel $[\text{Pt}(\text{Cl})\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$ zukommt.

Erwähnt werden sollte, daß $[\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (9) mit dem chloroverbrückten Diplatinkomplex (53) ebenfalls einen kationischen Zweikernkomplex bildet, der allerdings eine andere Art CS_2 -Brücke enthält (s. Kap. I.4.).

Parallel zu unseren Untersuchungen über Synthesen im System {Lewis-basisches Metall/ CS_2 /Lewis-acides Metall} erschienen in der Literatur weitere Berichte, in denen neue $\text{M}(\text{SCS})\text{M}'$ -Brücken vorgestellt wurden ^{25,28,47}). Drei Vertreter dieser Verbindungsklasse — $[\text{Cp}_2(\text{Bu}^n)\text{Nb}(\text{SCS})\text{W}(\text{CO})_5]$ ²⁶), $[(\text{triphos})\text{Co}(\text{SCS})\text{-Cr}(\text{CO})_5]$ ³³) und $[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{SCS})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ ¹²⁰) — sind inzwischen durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert worden. Wie schon bei den S-Alkylderivaten (s. Kap. I.1.5.) werden auch hier praktisch gleiche Kohlenstoff-Schwefel-Bindungslängen im CS_2 -Teil gefunden. Die Metall-Schwefel-Abstände sind generell größer als es die Summen der Kovalenzradien erwarten lassen. Aus der Struktur von (55) ist der typische schwache trans-Einfluß eines $\pi\text{-CS}_2$ -Komplexes abzulesen ³³).



I.3.2. Spektroskopische Charakterisierung

Durch Vergleich mit $[M(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ ($M = \text{Pt, Pd}$) (s. S.9) läßt sich für die IR- und Raman-Banden der neuen Verbindungen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{SCS})\text{M}'(\text{CO})_5]$ ($M = \text{Pt, Pd}$; $\text{M}' = \text{Cr, W}$) eine vorläufige Zuordnung treffen (Tab. 11). Besonders auffallend ist, daß die $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Frequenzen in den Ausgangsverbindungen (9,10) und in den heterobimetallischen Komplexen (49,50) nahezu gleich sind; ihre relativen Intensitäten gehen allerdings bei Koordination um etwa die Hälfte zurück. Die Koordination der Pentacarbonylmetall-6A-Fragmente an das exo-Schwefelatom führt naturgemäß zu einer Erniedrigung der Kraftkonstanten $f_{\text{C}=\text{S}}$. Gleichzeitig aber tritt im CS_2 -Vibrator, der sich nun zwischen zwei schweren Atomen befindet, eine verstärkte mechanische Schwingungskopplung auf, die bekanntlich eine Anhebung der höherfrequenten $\nu(\text{CS})$ -Schwingung bedingt ¹²⁰⁾. Auf dieser Basis wurde für die $\{\overline{\text{MSC}=\text{S}-\text{M}'-\text{CO}}\}$ -Einheit ein Koordinationsshift ^{*)} von $\Delta\nu = +10 \text{ cm}^{-1}$ errechnet, der in den tatsächlich beobachtbaren Bereich von $\Delta\nu = \pm 25 \text{ cm}^{-1}$ fällt; die noch bestehende Differenz kann zum Teil durch Einbeziehung elektronischer Effekte erklärt werden ¹²¹⁾. Die ebenso interessante niederfrequente $\nu(\text{CS})$ -Bande (Erwartungsbereich: $750 - 650 \text{ cm}^{-1}$) ist wegen ihrer geringen Intensität neben den starken PPh_3 - und $\delta(\text{CrCO})$ -Absorptionen nicht immer zweifelsfrei zu erkennen.

In Anlehnung an neuere Arbeiten werden die Ramanlinien bei ca. 175 und 150 cm^{-1} Platin-Phosphor-Valenzschwingungen zugeordnet ¹²²⁻¹²⁴⁾. Als Indiz für eine $\text{cis-M}(\text{PPh}_3)_2$ -Geometrie

^{*)} $\Delta\nu = \nu(\text{C}=\text{S})_{\text{M}'\text{-koord.}} - \nu(\text{C}=\text{S})$

ist eine starke IR-Absorption um ca. 540 cm^{-1} zu werten ¹²⁴). Da diese hier zufällig jeweils mit einer $\delta(\text{M}'\text{CO})$ -Bande zusammenfällt, bestätigt erst das Fehlen einer entsprechenden intensiven "trans-Bande" im Ramanspektrum eindeutig das Vorliegen der cis-Konfiguration. Die $\nu(\text{MC})$ - und $\nu(\text{MS})$ -Frequenzen lassen sich hier nicht genauer zuweisen, zumal für den FIR-Bereich kaum Vergleichsmaterial existiert.

Für den $\text{SM}'(\text{CO})_5$ - Koordinationspolyeder sind unter der Annahme idealer C_{4v} -Symmetrie folgende Schwingungen (Aktivität in Klammern) zu erwarten:

$$\begin{aligned} 4 \quad \nu(\text{CO}) &: 2 \text{ A}_1(\text{IR}, \text{Ra}) + \text{B}_1(\text{Ra}) + \text{E}(\text{IR}, \text{Ra}) \\ 7 \quad \delta(\text{M}'\text{CO}) &: \text{A}_1(\text{IR}, \text{Ra}) + \text{A}_2(\text{ina.}) + \text{B}_1(\text{Ra}) + \text{B}_2(\text{Ra}) + 3 \text{ E}(\text{IR}, \text{Ra}) \\ 4 \quad \nu(\text{M}'\text{C}) &: 2 \text{ A}_1(\text{IR}, \text{Ra}) + \text{B}_1(\text{Ra}) + \text{E}(\text{IR}, \text{Ra}) \\ 1 \quad \nu(\text{M}'\text{S}) &: \text{A}_1(\text{IR}, \text{Ra}) \\ 6 \begin{cases} \delta(\text{CM}'\text{C}) \\ \delta(\text{CM}'\text{S}) \end{cases} &: \text{A}_1(\text{IR}, \text{Ra}) + \text{B}_1(\text{Ra}) + \text{B}_2(\text{Ra}) + 3 \text{ E}(\text{IR}, \text{Ra}) \end{aligned}$$

Bei der Zuordnung der $\nu(\text{M}'\text{C})$ - und $\delta(\text{M}'\text{CO})$ -Absorptionen wurde auf zahlreiche Literaturdaten Bezug genommen ¹²⁵⁻¹³⁰). Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich weisen die Schwingungsspektren (Tab. 11) infolge eines Festkörpereffekts eine größere Anzahl Carbonylbanden auf als die C_{4v} -Symmetrie erfordert. Auch bei den entsprechenden Lösungs-IR-Spektren (Tab. 12) tritt neben den drei "IR-erlaubten" CO-Valenzschwingungen der Rassen A_1 und E zusätzlich eine B_1 -IR-Absorption an der kurzwelligen Flanke der "E-Bande" auf, was gemeinhin mit der Erniedrigung der Gesamtsymmetrie durch den nicht punktförmigen sechsten Liganden begründet wird ¹³¹).

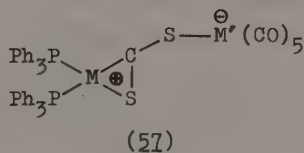
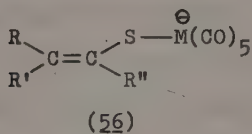
An Pentacarbonyl(organometallphosphan)metall-6A-Komplexen

Tab. 11: Festkörper-IR(KBr/OsI)- und Raman-Spektren [cm^{-1}] von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{W}(\text{SO}_3)\text{W}(\text{CO})_5]$

$\text{M} = \text{Pt}; \text{M}' = \text{Cr} \quad \left(\frac{498}{498} \right)$		$\text{M} = \text{Pt}; \text{M}' = \text{W} \quad \left(\frac{498}{498} \right)$		$\text{M} = \text{Pd}; \text{M}' = \text{Cr} \quad \left(\frac{508}{508} \right)$		$\text{M} = \text{Pd}; \text{M}' = \text{W} \quad \left(\frac{508}{508} \right)$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
2057 st 1980 m 1940 sst 1923 sst	2058 st 1980 sst 1946 s 1928 s 1912 s	2060 m-st 1975 m 1935 sst 1912 sst	2064 st 1974 st 1942 s 1926 s 1904 s	2055 m-st 1978 m 1928 sst 1920 sst	2052 m 1976 st 1973 m 1930 sst 1915 sst	2060 m-st 1973 m 1974 st 1930 sst 1915 sst	2060 st 1974 st	$\left. \begin{array}{l} A_1 \\ B_1 \end{array} \right\} \nu(\text{CO})$ E A_1'
1892 st	1890 st	1885 st	1882 st	1890 st	1898 st	1887 st	1886 st	
1139 m 677 s	1139 s	1135 m 668 Sch	1139 s	1174 m	687 s	1171 m 660 s		$\nu(\text{O-S})$ $\nu(\text{O-S})$
665 st 652 st 541 st	665 s 581 m-st 540 st	595 m-st 581 m-st 540 st	581 s	662 m-st 648 m-st 542 m-st	663 s	605 m-st 588 m-st 537 st		$\left. \begin{array}{l} \end{array} \right\} \delta(\text{M}'\text{CO})$
451 m	482 sst 410 m 386 st		468 st 428 m 404 m 370 s	422 st 393 m-st	484 sst 413 m 386 st		464 st 428 st	$\left. \begin{array}{l} \end{array} \right\} \nu(\text{MC})$ bzw. $\nu(\text{M}'\text{O})$
312 m	315 m 293 st	318 m 311 Sch	311 s 292 sst	305 st	300 sst		314 m 290 sst	$\left. \begin{array}{l} \end{array} \right\} \nu(\text{MS})$ $\left. \begin{array}{l} \end{array} \right\} \nu(\text{M}'\text{S})$
	174 m 150 m		175 m 145 m					$\left. \begin{array}{l} \end{array} \right\} \nu(\text{M}'\text{P})$

konnte Schumann ¹³⁰⁾ zeigen, daß besonders voluminöse Liganden die äquatorialen Carbonylgruppen stark in Richtung auf das axiale CO drängen können und somit die Lokalsymmetrie des $M(CO)_5$ -Fragments stark erniedrigen. Eine verzerrt oktaedrische $SW(CO)_5$ -Koordinations-sphäre ist z.B. für $[Cp_2(Bu^N)Nb(SCS)W(CO)_5]$ röntgenstrukturanalytisch belegt ²⁶⁾. Wie Keeling ¹³²⁾ am Beispiel von $M(CO)_5X$ - Verbindungen demonstriert hat, führt bereits das Auftreten eines transversalen Dipolmomentvektors in den äquatorialen MCO-Gruppen zu einer sichtbaren B_1 -IR-Carbonylbande.

Die gefundenen $\nu(CO)$ -Bandenlagen lassen sich gut mit denen von Metall-6A-Carbenkomplexen $(OC)_5M-C \begin{smallmatrix} X \\ \diagup \\ Y \end{smallmatrix}$ vergleichen ¹³³⁾. Daß Übergangsmetallverbindungen mit Liganden vom Typ $S=C \begin{smallmatrix} X \\ \diagup \\ Y \end{smallmatrix}$ in spektroskopischer Hinsicht Ähnlichkeiten mit Carbenkomplexen aufweisen, ist schon früher bemerkt worden ⁹⁸⁾. Eine auffallend gute Übereinstimmung im $\nu(CO)$ -Bereich besteht zwischen (49,50) und Pentacarbonylmetallaten, die wie z.B. (56) einen anionischen Schwefel-Donorliganden enthalten ^{134,135)}. Dies veranlaßt uns, die Grenzstruktur (57) für die (SCS)-verbrückten Heterozweikernkomplexe (49,50) zu favorisieren. Damit wird zugleich eine Ladungspolarisation wahrscheinlich gemacht, wie sie bereits aufgrund chemischer Reaktionen für $[Fe(\eta^2-CS_2)(CO)_2L_2]$ postuliert worden war ²⁷⁾.



Die Frequenz der A_1' -Streckschwingung der zum Liganden L transständigen Carbonylgruppe und die Cotton-Kraihanzel-Kraftkonstan-

Tab. 12: $\nu(\text{CO})$ -IR-Absorptionen [CH_2Cl_2 ; cm^{-1}] und
CO - Kraftkonstanten [N/m] von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{SCS})\text{M}'(\text{CO})_5]$

M = Pt M' = Cr	M = Pt M' = Mo	M = Pt M' = W	M = Pd M' = Cr	M = Pd M' = W	Zuordnung
2058 st	2070 m	2062 m	2055 m	2060 m	$\left. \begin{array}{l} A_1 \\ B_1 \\ E \\ A_1' \end{array} \right\} \nu(\text{CO})$
1975 Sch	1980 Sch	1970 Sch	1975 Sch	1975 Sch	
1930 sst	1941 sst	1927 sst	1932 sst	1930 sst	
1897 st	1900 m	1887 m	1892 m	1890 m	
1470	1475	1456	1461	1459	k_{ax}
1568	1586	1567	1569	1569	k_{eq}
32	32	33	30	32	k_i
1970	1982	1969	1971	1971	$B_1 - \nu(\text{CO})^a$

^a berechnet aus k_{eq}

ten ^{136,137}) sämtlicher Carbonylliganden (Tab. 12) können als Sonden für die relativen π -Akzeptoreigenschaften von L dienen. Danach läßt sich der " $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{SCS})]$ - Ligand" auch mit Aminen wie z.B. Piperidin vergleichen ¹³⁸).

Die charakteristischen IR-Daten und die CO-Kraftkonstanten [CK-Force Field] ^{136,137}) der neuartigen Verbindungen $[\text{L}_2(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{SCS})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, PMe_2Ph) und deren jeweiligen Vorstufen sind in Tab. 13 zusammengestellt. Das S-gebundene kationische $\{\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}\}$ - Fragment bewirkt erwartungsgemäß eine Verschiebung der Carbonyllagen nach höheren Frequenzen [$\Delta\nu(\text{CO}) \approx +20 \text{ cm}^{-1}$]. Dagegen beträgt der entsprechende Shift bei S-Koordination von $\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}$ ¹²⁰) nur

Tab. 13: IR-Daten [CH_2Cl_2 ; cm^{-1}] und CO-Kraftkonstanten [N/m] von $[\text{L}_2(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{SCS})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ (54a,b) und $[\text{Fe}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{CO})_2\text{L}_2]$ (12,19)

L = PPh_3		L = PMe_2Ph		Zuordnung
(<u>54a</u>)	(<u>12</u>)	(<u>54b</u>)	(<u>19</u>)	
2005 sst	1993 sst	2010 sst	1990 sst	$\left. \begin{matrix} A_1 \\ B_1 \end{matrix} \right\} \nu(\text{CO})$
1953 sst	1932 sst	1956 sst	1928 sst	
1165 m ^a	1147 st ^a	1158 m ^a	1134 st ^a	$\nu(\text{C}=\text{S})$
1055 sst		1055 sst		$\nu(\text{BF}_4)$
	641 m ^a		643 m ^a	$\nu(\text{C}-\text{S})$
1583	1556	1589	1551	k
42	48	43	49	k_c

^a in KBr

etwa $+5 \text{ cm}^{-1}$, während für die S-Alkylierungs- und S-Protonierungsprodukte von (12,19) $\bar{\Delta}\nu(\text{CO})$ -Werte um $+40 \text{ cm}^{-1}$ typisch sind (vgl. Tab. 3, S.14)^{50,77)}. Den CO-Kraftkonstanten nach erfährt das Eisenatom in (54a,b) eine ähnliche relative Positivierung, wie sie ein Ersatz der Phosphanliganden in (12,19) durch stärkere π -Akzeptoren bewirkt^{*)}. Die um ca. 20 cm^{-1} kürzerwellig liegenden $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Frequenzen von (54a,b) sind auf eine ausgeprägte mechanische und elektronische Schwingungskopplung zurückzuführen; entsprechendes ist für den Komplex $[(\text{PhMe}_2\text{P})_2(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{SCS})\text{Mo}(\text{CO})_5]$ berichtet¹²⁰⁾.

*) z.B. L = $\text{P}(\text{OEt})_3$: k = 1584, k_c = 50 N/m.

Die ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3) zeigen jeweils ein breites PPh_3 -Signal mit Zentrum bei $\delta = 7.4$ ppm. Bei (54b) treten außerdem sogenannte "virtuelle Triplets" ($\text{A}_6\text{XX}'\text{A}_6'$ - Spinsystem) bei $\delta = 1.55$ und 1.62 ppm [$^2\text{J} = 9$ Hz] auf, die auf die Nichtäquivalenz der beiden transständigen PMe_2Ph -Gruppen hinweisen.

Von (9) und (49a,b) wurden zusätzlich ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen (Tab. 14). Die gefundenen Intensitätsverhältnisse und das Auftreten zweier verschiedener ^{31}P -Signale stehen mit den angenommenen Strukturen in Einklang. Die gut erkennbaren ^{195}Pt -Satelliten [33.8% natürl. Vorkommen] (Abb. 1) ermöglichen eine einfache Bestimmung der Kopplungskonstanten $^1\text{J}(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$, die bekanntlich aussagekräftiger ist als die chemische Verschiebung δ . Eine kürzlich gefundene Korrelation zwischen Platin-Phosphor-Abständen und $^1\text{J}(\text{Pt}-\text{P})$ -Werten (¹³⁹) ermöglicht in Kenntnis der Struktur von (9) (³¹) die genaue Zuordnung der ^{31}P -Resonanzen. Eine weitergehende Diskussion der Kopplungskonstanten, die ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Platin und Phosphor darstellen, erscheint beim derzeitigen Stand der Theorie (¹⁴⁰⁻¹⁴²) nicht sinnvoll, zumal auch nur wenige Meßdaten vorliegen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SCS})\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (49a) *) zeigt neben den Signalen der aromatischen Kohlenstoffatome der PPh_3 -Liganden nur noch die ^{13}C -Resonanzen des Pentacarbonylchrom-Teils [$\delta_{\text{eq}} = 216.3$; $\delta_{\text{ax}} = 224.5$ ppm]. Die besonders interessierende $^{13}\text{CS}_2$ - Resonanz, die im Bereich $\delta = 250 - 300$ ppm zu erwarten ist, konnte nicht gefunden werden. Dynamische

*) Für die Aufnahme des Spektrums [CDCl_3 ; $T = 37^\circ\text{C}$] danke ich P. Dixneuf (Universität Rennes).

Tab. 14: ^{31}P -Resonanzen [ppm] und $^1J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ -Werte [Hz]
von (2) und (49a, b) [CD_2Cl_2 ; T = 38°C]

Verbindung	δ_1^a	1J	δ_2	1J	$I_1:I_2$
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)]$ (<u>2</u>)	20.6	2840	32.0	4860	1 : 1
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt(SCS)Cr(CO)}_5]$ (<u>49a</u>)	119.3	2970	27.5	4580	1 : 1
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt(SCS)W(CO)}_5]$ (<u>49b</u>)	19.6	2940	25.7	4570	1 : 1

^a trans zu CS

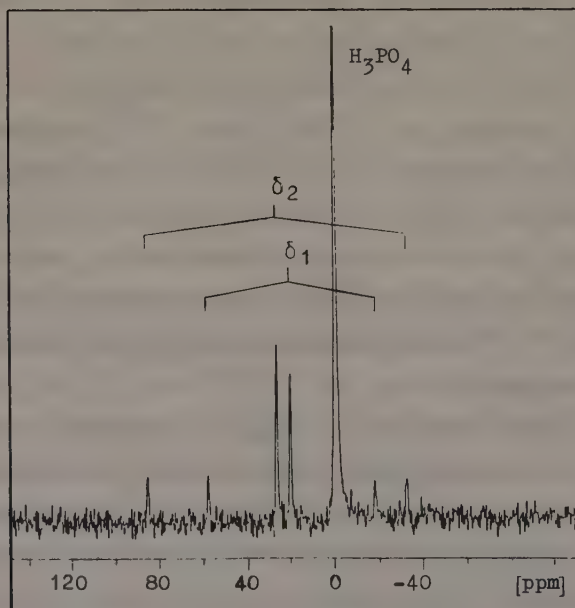


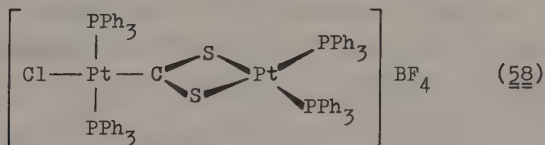
Abb. 1: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt(SCS)W(CO)}_5]$ in CD_2Cl_2

Effekte sind wohl auszuschließen, da (9) nachweislich kein fluktuierendes Molekül ist ²³). Offenbar geht dieses ¹³CS₂-Signal aufgrund seiner "Breite" (bedingt durch Kopplungen mit den beiden nichtäquivalenten Phosphoratomen sowie mit ¹⁹⁵Pt) einfach im Rauschpegel unter.

I.4. (Metalloedithiocarboxylato-S,S')-Metallkomplexe

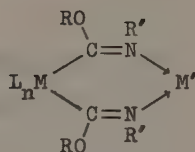
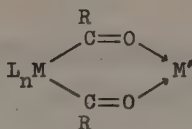
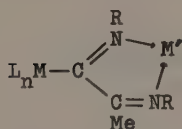
I.4.1. Umsetzungen von [M(η²-CS₂)(PPh₃)₂] und [FpCS₂]⁻ mit [M(μ-Cl)(PPh₃)₂]₂[BF₄]₂ (M = Pt, Pd)

Bei Versuchen zur Darstellung des Thiocarbonylkomplexes [PtCl(CS)(PPh₃)₂]BF₄ konnten Angelici und Mitarbeiter ⁷⁶⁾ aus einer Reaktionslösung, die längere Zeit der Laborluft ausgesetzt war, gelbe Kristalle isolieren. Wie die Röntgenstrukturanalyse ergab, liegen in dieser Verbindung (58) die funktionellen Gruppen Dithiocarbenplatin und 1,1-Dithiolatoplatin nebeneinander vor.



Von Platin(II) sind inzwischen zahlreiche stabile Carbenkomplexe beschrieben ¹⁴³⁾. Andererseits ist gerade das Strukturelement $\text{-C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix}$ aufgrund seiner hervorragenden Chelatligandeneigenschaften zum Träger der umfangreichen Chemie von 1,1-Di-

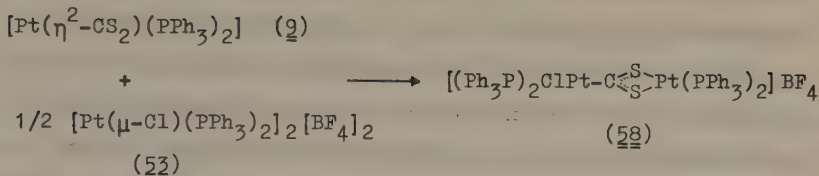
thiolato-Metallkomplexen geworden ^{19,144}). Die Kombination beider Strukturbaugruppen sollte somit zu stabilen zwei- und mehrkernigen Komplexverbindungen führen, in denen die Metallatome untereinander in engem elektronischen Kontakt stehen. Von besonderem Interesse dürfte beispielsweise das Redoxverhalten solcher Komplexe mit zwei verschiedenen Metallen sein. Vergleichbare Verbindungen mit einem Übergangsmetallkomplex als zweizähni- gem Ligand sind verstärkt in den letzten Jahren synthetisiert worden. Als Beispiele seien die Verbindungstypen



angeführt ¹⁴⁵⁻¹⁴⁷). Schließlich ist in diesem Zusammenhang auch Florianis ¹⁷) Komplex (4) zu nennen, in dem eine Bindungsbeziehung zwischen Kobaltiocarboxylat - Anion und Kalium - Kationen besteht (vgl. S.4).

Eine gezielte Synthese bimetallischer Systeme mit dem neuartigen "Carben/Dithiolatochelate" - Verknüpfungsprinzip läßt sich aus dem Reaktionsschema { Metallbase/Heteroallen/Lewis-acides Metall } (vgl. Gl. 6) ableiten. Die Kombination $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\overset{\circ}{\text{Pt}}/\text{CS}_2/ 0.5 [\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2 [\text{BF}_4]_2\}$ ist in ihrer Stöchiometrie mit Komplex (58) identisch. In der Tat wird beim Zusammengeben der Dichlormethan-Lösungen von (9) und der chloroverbrückten Diplatinverbindung (53) ein sofortiger Farbumschlag von rotorange nach gelb beobachtet (Gl. 25); aus der Reaktionslösung läßt sich analysenreines (58) in nahezu quantitativer Ausbeute gewinnen.

(Gl. 25)



Komplex (58) *) entsteht auch, wenn man $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ und (53) zuerst vermischt und dann Kohlenstoffdisulfid zusetzt. Grundsätzlich denkbar ist hier ein Reaktionsablauf über eine Insertion in die intermediär gebildete Metall-Metall-Bindung; einige Platin(I)-Komplexe mit Pt-Pt-Bindung sind in der Literatur beschrieben 66,148,149).

Wie die Röntgenstrukturanalyse 76) und eigene thermogravimetrische Messungen (s. Exp. Teil) belegen, enthält das gelbe, luftstabile Produkt (58) Solvensmoleküle. In Aceton verhält es sich erwartungsgemäß als 1:1 - Elektrolyt und ist in Chloroform, Dichlormethan und THF gut löslich, dagegen unlöslich in Ether und Kohlenwasserstoffen. Daß es sich bei Komplex (58) um eine stabile Verbindung handelt, zeigt schon seine "Entdeckungsgeschichte" wie auch sein hoher Zersetzungspunkt von ca. 260°C.

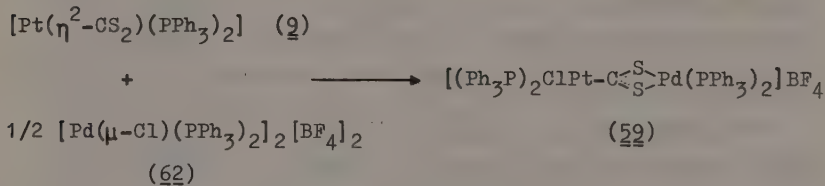
Als Primärschritt der Bildung von (58) vermuten wir eine Koordination des elektropositiven Metalls an das nukleophile exo-Schwefelatome von (9), gefolgt von intra- oder intermolekularer Chlorübertragung zwischen den Metallen bei gleichzeitiger Öffnung des PtSC=S - Dreiringes und Chelatisierung am ein tretenden Metall. Als Stütze für die postulierte Zwischenstufe

*) Das Strukturelement $\text{M-C}\overset{\text{S}}{\underset{\text{S}}{\text{M}}}$ wird im folgenden auch als $\text{M}(\text{CS}_2)\text{M}'$ wiedergegeben; vgl. l.c. 76).

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{SCS})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ sind die isolierten Zweikernkomplexe $[\text{L}_2(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{SCS})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}$) (vgl. S.41) zu betrachten, bei denen die relativ stabile Ligandensphäre um das Eisenatom keinen Halogentransfer zuläßt. Bemerkenswert ist, daß die Koordination des Halogens an das C-gebundene Platinatom immer auch (s.u.) zu einer cis/trans-Isomerisierung der hier gebundenen Phosphanliganden führt. Von weiterem Interesse wäre daher, die Auswirkung einer fixierten Geometrie, wie sie z.B. im (noch nicht synthetisierten) $[\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{diphos})]$ vorläge, auf diese Reaktion zu studieren.

Der erfolgreiche systematische Aufbau der "Stammverbindung" (58) veranlaßte uns natürlich das Synthesekonzept (s.o.) auf seine Anwendungsbreite hin zu testen. Mit dem Palladium-Analogon (62) des chlorverbrückten Komplexdikations (53) als elektrophile Metallkomponente sollte gemäß Gl. 26 der erste Hetero-zweikernkomplex mit (CS_2) -Brückenfunktion erhalten werden.

(Gl. 26)

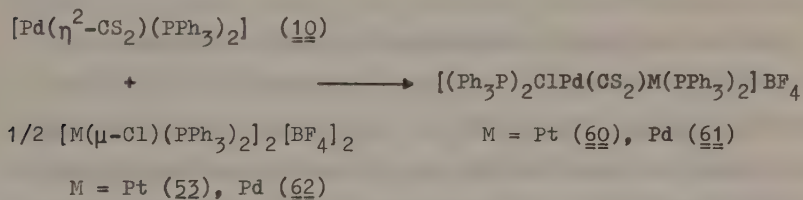


Überraschenderweise wird bei dieser Umsetzung kein sofortiger Farbumschlag beobachtet, sondern allenfalls eine allmähliche Aufhellung der Lösung. Selbst nach ca. 1 h ist im IR-Spektrum das für (59) erwartete $\nu(\text{CS}_2)$ -Bandenmuster (s. Kap. I.4.4.) kaum ausgeprägt; dabei zeigt das Fehlen der starken $\nu(\text{C=S})$ -

Absorption bei 1144 cm^{-1} jedoch einen vollständigen Umsatz von (9) an. Erst ein Wechsel des Solvens von CH_2Cl_2 zu Aceton führte dann fast spontan zum erwünschten Produkt (59), das in guter Ausbeute in Form gelber Nadeln isoliert werden konnte. Offenbar wird bei dieser Reaktion eine stabilere Zwischenstufe ausgebildet, die sich erst in polarerer Lösungsmitteln rasch umlagert.

Die oben beschriebene Reaktionsführung erwies sich auch bei der Darstellung der zu (58,59) analogen Verbindungen (60,61) als zweckmäßig (Gl. 27). Die ebenfalls luftstabilen, gelben Produkte enthalten nach Umkristallisieren aus Aceton/Petrolether — die beste Reinigungsmethode für diesen Verbindungstyp — ca. 1 Mol Aceton als Koordinationssolvens.

(Gl. 27)



Die vorgestellten vier Metallodithiocarboxylato-S,S'-Metallkomplexe sind bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften weitgehend ähnlich, lassen sich jedoch z.B. ^{31}P -NMR-spektroskopisch eindeutig unterscheiden (s. Kap. I.4.4.). Ein seltenes Beispiel eines Koordinationsisomerenpaares stellen (59,60) dar, bei denen die Ligandensphären um das Platin und Palladium jeweils vertauscht sind. Erwartungsgemäß ist (59), das eine Pt-C-Bindung enthält, stabiler als (60), bei dem der Carbenkohlenstoff ans Palladiumatom gebunden ist. Generell ist der sukzessive Ersatz

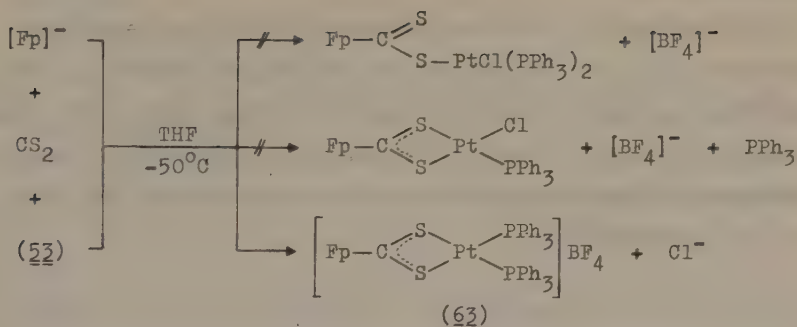
von Platin durch Palladium von einer Abnahme der thermischen Stabilität begleitet, wie es die um ca. 100°C differierenden Zersetzungspunkte von (58) und (61) anzeigen. Parallel zu diesem Trend verhalten sich auch die erzielten Produktausbeuten sowie die relative Beständigkeit in Lösung (vgl. Exp. Teil).

Die Komplexe (58) - (61) reagieren nicht mit Protonensäuren oder Alkylierungsmitteln. Durch Einwirkung von Chlorgas auf ihre Lösungen werden sie oxidativ abgebaut, wobei hauptsächlich Chloro(triphenylphosphan)-Komplexe entstehen (z.B. aus (58) $\longrightarrow$ trans- $[\text{PtCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$). Ohne Zerstörung der $\text{M}(\text{CS}_2)\text{M}'$ -Struktur vollzieht sich dagegen der Austausch der Chloroliganden gegen andere Halogenide (s.u.). Ebenso sind, wie Vorversuche zeigten, prinzipiell die PPh_3 -Gruppen durch basischere Phosphane ersetzbar.

Nachdem das Reaktionsverhalten der $\eta^2\text{-CS}_2$ - Komplexe von Platin(0), Palladium(0) und Eisen(0) gegenüber dem elektrophilen $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{BF}_4]_2$ (53) geklärt war, wurde auch das Addukt von Carbondisulfid an Dicarboxyl(η -cyclopentadienyl)-ferrat(0) mit dieser Verbindung umgesetzt. Die thermodynamisch günstige Anion/Kation-Wechselwirkung unter Salzbildung versprach eine schnelle und vollständige Reaktion, für die allerdings — eine 2:1 - Stöchiometrie vorausgesetzt — mindestens drei Produkte zu diskutieren sind (Gl. 28).

Bereits kurze Zeit nach Zusammengeben der Reaktionskomponenten war ein Farbumschlag der Lösung von rot nach gelbbraun zu beobachten, wie er für die Bildung kationischer Fp-Derivate typisch ist. Außerdem ließ sich im gebildeten Niederschlag kein Tetrafluoroborat-Anion nachweisen, womit — letztlich

(Gl. 28)



untermauert durch analytische und spektroskopische Befunde (vgl. Kap. I.4.4.) — der Ferriodithiocarboxylato-S,S'-platinkomplex (63) als Produkt feststand. Die nach Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Heptan}$ gewonnenen gelben Blättchen sind längere Zeit an Luft stabil, lösen sich in polaren organischen Solventien und werden erst oberhalb 170°C thermisch zersetzt. Versuche, Einkristalle zu züchten, scheiterten bislang an der geringen Langzeitstabilität von (63) in Lösung. Selbst Abkühlen auf -60°C verhindert nicht den allmählichen Zersetzungsprozeß, der letztlich zu fast schwarzen Produkten führt.

Ein ähnliches Verhalten zeigt auch der Heterozweikernkomplex $[\text{Fp}(\text{CS}_2)\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (64), der aus "in situ" erzeugtem $[\text{FpCS}_2]^-$ und (62) synthetisiert wurde. Die nur mäßige Ausbeute an (64) ist zum einen auf die Bildung eines neutralen Nebenproduktes zurückzuführen, dessen Identität noch ungeklärt ist; zum anderen ist (64) insbesondere in Lösung noch labiler als (63). Erst kürzlich wurden die Neutralkomplexe $[\text{Fp}(\text{CS}_2)\text{M}(\text{CO})_4]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) beschrieben, die aus $[\text{FpCS}_2]^-$ und $\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}$ aufgebaut

werden konnten 95).

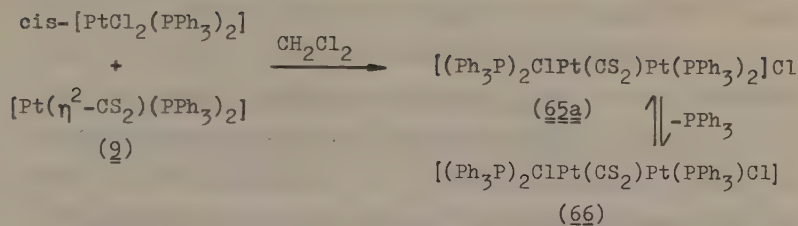
Ein Vergleich der sechs kationischen Komplexe mit dem Strukturelement $M(\text{CS}_2)M'$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Fe}$; $M' = \text{Pt}, \text{Pd}$) ergibt die Stabilitätsrangfolgen $\text{Pt-S} > \text{Pd-S}$ und $\text{Pt-C} > \text{Pd-C} \approx \text{Fe-C}$ (vgl. auch Exp. Teil). Erwähnt werden sollte, daß die $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt}\}$ -Gruppe spektroskopischen Untersuchungen zufolge elektronegativer wirkt als der Fp-Rest .⁸⁸⁾

I.4.2. Umsetzungen von $[\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ mit $[\text{MX}_2(\text{PPh}_3)_2]$
($M = \text{Pt}, \text{Pd}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$ / $M = \text{Ni}$; $X = \text{Cl}$)

Zur Bildung von (Platiniodithiocarboxylato- S, S')-Metallkomplexen sollte die elektropositive Metallkomponente (a) einen leicht abspaltbaren Halogenliganden besitzen, (b) die sterischen Voraussetzungen für eine S, S' -Chelatisierung mitbringen, (c) hohe Affinität zum Schwefel aufweisen, (d) in Dichlormethan, dem optimalen Solvens für (9), löslich sein und (e) wegen der Zersetzlichkeit von (9) in Lösung schnell zum Produkt abreagieren. Diese Voraussetzungen, die bei $[\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{BF}_4]_2$ ($M = \text{Pt}$ (53), Pd (62)) erfüllt sind, treffen auch weitgehend auf die neutralen Dihalogenobis(triphenylphosphan)-Komplexe der Nickeltriade zu. Allerdings ist hier mit längeren Reaktionszeiten zu rechnen, die zu Lasten der Ausbeute gehen könnten.

Gibt man Lösungen von (9) und $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ zusammen, so läßt sich nur eine allmähliche Farbaufhellung wahrnehmen. Nach Abziehen des Solvens und Umkristallisieren der Rohsubstanz aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ in Gegenwart von PPh_3 (!) kann Komplex (65a) analysenrein in Form luftstabiler, gelber Nadeln erhalten

(Gl. 29)



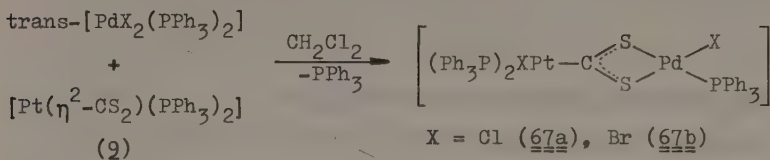
werden. Die beim Lösen teilweise erfolgende Substitution von Triphenylphosphan durch das Chlorid-Gegenion (Gl. 29) erklärt den für einen 1:1 - Elektrolyten viel zu niedrigen Leitfähigkeitswert (s. Exp. Teil). Andererseits läßt sich dieser sichtlich starke trans-Einfluß des Platiniodithiocarboxylato-Liganden auf die koordinierten PPh_3 -Gruppen zur gezielten Darstellung des Neutralkomplexes (66) nutzen. Löst man nämlich die salzartige Verbindung (65a) in polaren organischen Lösungsmitteln wie z.B. Aceton, so fällt nach kurzer Zeit (66) als hellgelbes, mikrokristallines Pulver aus. Auch beim Erwärmen über 130°C gibt der Diplatinkomplex (65a) offenbar PPh_3 ab, wobei in der gebildeten rötlichen Schmelze gelbe, kantige Kristalle sichtbar werden, die erst bei ca. 215°C , dem Zersetzungspunkt von (66), wieder zerfließen. Die Darstellung von (66) aus (9) und einem halben Mol der chlorverbrückten Neutralverbindung $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2$ in einem Reaktionsschritt erwies sich als unergiebig.

Für spektroskopische Zwecke (s. Kap. I.4.4.) war der Bromokomplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]\text{Br}$ (65b) erwünscht. Seine Synthese erfolgt sowohl analog Gl. 29 mit cis-Dibromobis(triphenylphosphan)platin als "Elektrophil", als auch durch Metathese-Reaktion von (65a). Mit überschüssigem LiBr in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/$

EtOH unter Rückfluß konnte (65a) praktisch quantitativ in das dunkelgelbe Bromoderivat (65b) umgewandelt werden.

Der erste neutrale Heterozweikernkomplex mit diesem (CS_2)-Brückentyp wurde durch Umsetzung äquimolarer Mengen von (9) und trans-Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium dargestellt (Gl. 30). Die analoge Reaktion mit trans-[$\text{PdBr}_2(\text{PPh}_3)_2$] sowie die Metathese von (67a) mit LiBr führten auch hier zum entsprechenden Bromokomplex (67b).

(Gl. 30)



Die gelborangen Produkte (67a,b) sind in Chloroform, Dichlormethan, Aceton und THF gut löslich und mit Ether und aliphatischen Kohlenwasserstoffen daraus ausfällbar. Für das Auftreten einer zu (65a) analogen ionischen Spezies ergaben sich keine Anhaltspunkte.

Als weitere elektrophile Metallkomponente wurde das dunkelgrüne [$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$] mit (9) in CH_2Cl_2 zur Reaktion gebracht. Nach zweistündiger Umsetzung läßt sich mit Ether eine rotbraune Substanz ausfällen, aus der nach mehrmaligem Umkristallisieren der Neutralkomplex [$(\text{PPh}_3)_2\text{ClPt}(\text{CS}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$] (68) "angereichert" werden konnte. Auf die Isolierung der salzartigen Vorstufe wurde hier verzichtet.

Vergleicht man die Neutralkomplexe [$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{CS}_2)\text{M}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$] bezüglich ihrer Stabilität, so ergibt sich überraschenderweise

die Reihenfolge $M = \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ni}$ (vgl. Exp. Teil).

1.4.3. Weitere Versuche zur Darstellung von (Platiniodithiocarboxylato-S,S')-Metallkomplexen

Die bisher berichteten Komplexe mit dem $\left[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{XPt}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix}\right]^-$ -Chelatliganden ließen eine ähnlich reichhaltige Komplexchemie erwarten, wie sie z.B. von einfachen Xanthaten bekannt ist ¹⁹⁾. Aber schon die Reaktion von $[\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (2) mit Dichlorobis(triphenylphosphan)kobalt erbrachte ein enttäuschendes Resultat.

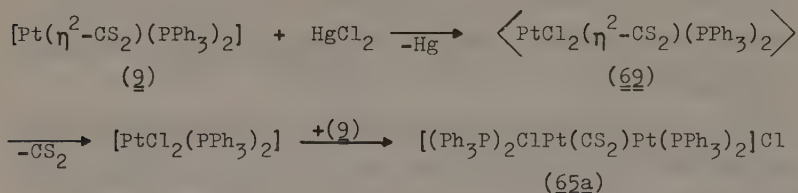
Die nach mehrstündiger Umsetzung aus der Reaktionslösung isolierten leuchtend grünen Nadeln enthielten zwar Kobalt, jedoch war nicht der erwartete Komplex mit $\text{Pt}(\text{CS}_2)\text{Co}$ - Brücke entstanden. Ein mit (65a) und $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ unternommener Parallelversuch, der zum identischen Produkt führte, sprach statt dessen für das Vorliegen von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{CoCl}_4]$ (65c). Die grüne Farbe der analytisch und IR-spektroskopisch gesicherten Substanz ergibt sich aus der Kombination gelber Kationen und blauer Anionen. Beide Ionen sind auch gut im UV-Spektrum zu erkennen. Die gemessene molare Leitfähigkeit in Aceton (s. Exp. Teil) liegt für einen 2:2 - Elektrolyten allerdings zu tief, was offenbar mit der üblichen Zersetzung von $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ in polaren organischen Lösungsmitteln zusammenhängt ¹⁵⁰⁾.

Dieses Versuchsergebnis unterstreicht die hohe Bildungstendenz der (CS_2) -verbrückten, kationischen Diplatin-Spezies $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{XPt}(\text{CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]^+$. Mit ihrem Auftreten ist immer

dann zu rechnen, wenn das Elektrophil zwar Halogenid überträgt, aber keine (kinetisch) stabilen Komplexe bildet (s. S.13, 24).

Zum selben Komplexkation führt auch die 2:1 -Reaktion von (9) mit HgCl_2 in THF. Aus der "schwarzgrünen" Reaktionslösung scheidet sich fast augenblicklich quantitativ elementares Quecksilber ab *). Nach Filtrieren ist aus der nun gelben Lösung das bereits auf andere Weise dargestellte (65a) zu isolieren (vgl. Gl. 29), so daß folgender Redoxvorgang plausibel erscheint :

(Gl. 31)



Daß Platin(II)-Verbindungen durch Quecksilber(II)-Salze zu den entsprechenden Platin(IV)-Verbindungen oxidiert werden können, ist bekannt ^{151,152}). Für die spontane Abspaltung des starken π -Akzeptors $\eta^2\text{-CS}_2$ aus (69) dürfte die Kontraktion der für die Rückbindung maßgeblichen Platinorbitale verantwortlich sein, worauf bekanntlich auch die Nichtexistenz von Platin(IV)-Carbonylverbindungen zurückgeführt wird. Überraschend ist nur, daß in keinem Fall die Bildung von Quecksilbersulfid zu beobachten war.

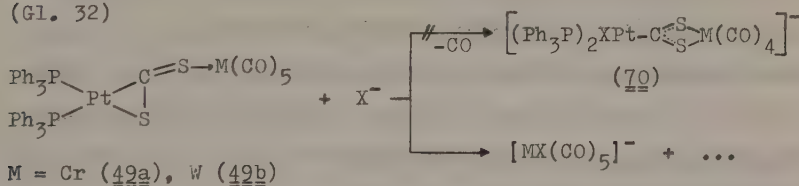
Ein anderer Weg zum bimetallischen (65a) führt möglicherweise

*) Dies ist ebenso bei den Umsetzungen von (9) mit Hg_2Cl_2 oder $[\text{HgCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ der Fall.

über $[\text{PtCl}(\text{CS})(\text{PPh}_3)_2]^+$ als Zwischenstufe ^{*)}. Dies würde nämlich die Bildung von (65a) bei Einwirkung von Carbonyldichlorid auf (9) erklären, bei der nachweislich Carbonoxysulfid freigesetzt wird.

Verbindungen mit $\text{M}(\text{SCS})\text{M}'$ -Struktur wurden bereits als Zwischenstufe bei der Synthese von (Platiniodithiocarboxylato-S,S')-Metallkomplexen diskutiert (vgl. S.54). Es war daher naheliegend, die Weiterreaktion der stabilen Verbindungen (49a,b) zu den anionischen Komplexen (70) zu erzwingen (Gl. 32). Aus der Umsetzung mit Halogeniden unter verschiedenen Bedingungen resultierten jedoch als einzig isolierbare Produkte nur die entsprechenden Halogenopentacarbonylmetallate.

(Gl. 32)



Dieser Befund könnte für eine geringe $\text{M} \leftarrow \text{S}=\text{C} <$ -Bindungsstärke in Komplexen mit $\eta^2(\text{C},\text{S}):\eta^1(\text{S})-\text{CS}_2$ -Brücke sprechen (vgl.S.41).

Nachdem bislang nur Halogenverbindungen als Elektrophil zum Einsatz kamen, war es natürlich von Interesse, die Übertragbarkeit anderer anionischer Liganden auf (9) zu untersuchen. Die hierzu ausgewählten Metallkomponenten $[\text{Pd}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ gehen mit (9) jedoch keinerlei Reaktion ein. Ein Versuch, den platinständigen Chloroliganden in (65a) mittels

^{*)} vgl. dazu l.c. 76).

überschüssigem KCN gegen eine Cyanogruppe auszutauschen, führt überraschenderweise zu dessen vollständiger Zersetzung unter Bildung einer hellgelben, wasserlöslichen Cyanoplatin-Spezies. Bei stöchiometrischem Umsatz läßt sich allerdings das dunkelgelbe Komplexkation $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{NC})\text{Pt}(\text{CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]^+$ nachweisen [IR(KBr; cm^{-1}): 2130 $\nu(\text{CN})$; 930 st und 878 m $\nu(\text{CS}_2)$].

Auch was die $\eta^2\text{-CS}_2$ -Ausgangsverbindungen betrifft, wurden erste Grenzen des Synthesekonzepts (s.o.) sichtbar. So geht z.B. $[\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ mit den Neutralkomplexen $[\text{MX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) keine Reaktion ein. Mit HgCl_2 erfolgt zwar wie bei (9) ein Redoxprozeß; als einziges Palladium-haltiges Produkt ist jedoch nur $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ isolierbar.

In Anbetracht der vielen inzwischen bekannten CS_2 -Komplexen und der zahllosen elektropositiven Metallkomponenten sollte durch Kombination von {Lewis-basischem Metall/ CS_2 /Lewis-acidem Metall} noch eine Vielzahl weiterer $\text{M}(\text{CS}_2)\text{M}'$ -verbrückter Zweikernkomplexe gezielt synthetisierbar sein. Besonders interessant erscheint, die Auswirkung von unterschiedlichen Metallfragmenten auf die (CS_2) -Brückenfunktion zu studieren, zumal eine derartige bifunktionelle Wechselwirkung im Hinblick auf die CO_2 -Aktivierung verschiedentlich favorisiert wurde ^{17,153,154}). Für ein tieferes Verständnis bedarf es jedoch auch hier weiterer physikalisch-chemischer und struktureller Daten sowie deren MO-theoretischer Deutung. In Zukunft würden dann optimale Metallkomponenten zur Heteroallen-Aktivierung zur Verfügung stehen.

I.4.4. Spektroskopische Charakterisierung

Die Festkörper-IR-Spektren der neuen Komplexe mit dem Strukturelement $\text{Pt}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{M}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$) zeigen im "Kochsalzbereich" neben PPh_3 -Banden ⁷⁵⁾ lediglich zwei neue Absorptionen *) bei 930 ± 15 und $875 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, die wir den asymmetrischen und symmetrischen CS_2 -Valenzschwingungen zuordnen. Bemerkenswert ist, daß zwischen den $\nu(\text{CS}_2)$ -Bandenlagen der neutralen und kationischen Komplexe keine signifikanten Unterschiede feststellbar sind (vgl. Tab. 15,16); dies ist wahrscheinlich auf den Elektronenausgleich in diesem System zurückzuführen. Ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Spezies besteht jedoch bezüglich der Intensitäten ihrer $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$ -Absorptionen (vgl. Abb. 2). So ist diese bei den Neutralkomplexen wesentlich schärfer und intensiver, was wohl indirekt durch die Asymmetrie am chelatisierten Metallatom bedingt ist.

Während für alle Verbindungen mit C-koordiniertem Platin die Separation der beiden $\nu(\text{CS}_2)$ -Frequenzen durchschnittlich 63 cm^{-1} beträgt, liegt der entsprechende Wert für (60,61) mit Palladium-Carben-Bindung bei 43 cm^{-1} . Beide zeigen zudem deutlich verschiedene $\nu(\text{CS}_2)$ -Intensitätsverhältnisse $I_{\text{as}} : I_{\text{s}}$ [ca. 1 : 0.6 (58,59) bzw. 1 : 1 (60,61)].

Von mehreren intensiven Banden unterhalb 500 cm^{-1} konnte die $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ -Schwingung des trans- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt}]$ -Fragments durch Vergleich mit entsprechenden Bromoderivaten eindeutig zugeordnet werden. Ihre auffallend tiefe Lage um 290 cm^{-1} macht den starken trans-Einfluß des Dithiocarbenliganden deutlich ^{143,155).}

*) Bei (58,59) zusätzlich starke $\nu(\text{BF}_4)$ -Absorption (1055 cm^{-1}).

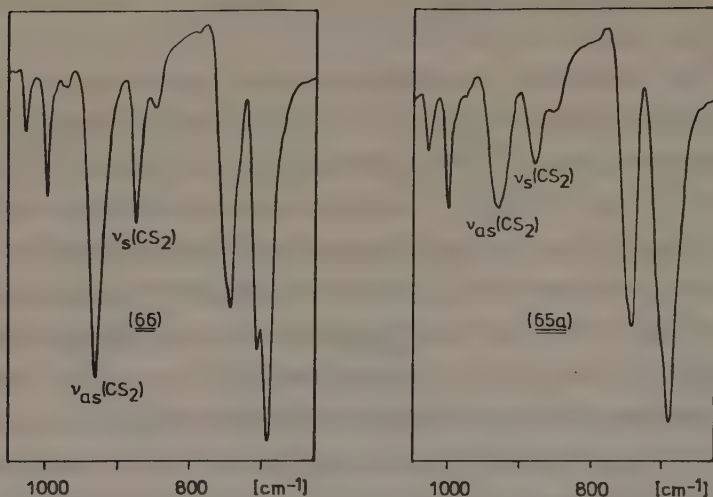


Abb. 2: IR(KBr)-Spektren von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (66) und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ (65a)

Im FIR- und Ramanspektrum der Neutralkomplexe (66, 67a, 68) tritt erwartungsgemäß im Bereich $300 - 400 \text{ cm}^{-1}$ zusätzlich eine mittelstarke $\nu(\text{M-Cl})$ -Bande auf (s. Tab. 16). Die Frequenzen der $\nu(\text{MS}_2)$ -Schwingungen entsprechen in Lage und Intensität in etwa denen der 1,1-Dithiolatoverbindungen $\text{L}_n\text{M} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \text{---} \text{S} \end{smallmatrix} \text{CY}$ ($\text{Y} = \text{SR}, \text{OR}, =\text{S}$) der Nickeltriade ^{156,157}). Für die Zuordnung der Ramanlinien bei $450 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ als (totalsymmetrische) Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingungen spricht u.a. ihre relativ hohe Intensität ¹⁵⁸). Ihre zumeist durch Schultern verbreiterte Bandenform scheint durch die X-sensitiven t-Vibrationen der PPh_3 -Gruppen bedingt zu sein, die ebenfalls in diesem Bereich auftreten ¹²²). Plausible Zuordnungen der zahlreichen Deformationen sind hier ohne Kontrolle durch Kraftkonstantenberechnungen kaum eindeutig zu treffen.

Tab. 15: Charakteristische IR(KBr/PB)- und Raman(fest)-Banden $[\text{cm}^{-1}]$ von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{X}(\text{OS}_2)\text{M}'(\text{PPh}_3)_2]\text{X}'$

M = M' = Pt (58) X = Cl; X' = Br ₄		M = Pt; M' = Pd (58) X = Cl; X' = Br ₄		M = Pd; M' = Pt (58) X = Cl; X' = Br ₄		M = M' = Pd (51) X = Cl; X' = Br ₄		M = M' = Pt (58a) X = Cl		M = M' = Pt (55b) X = X' = Br		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
939 m-st 874 m	941 s 877 ss	934 m-st 873 m	443 m-st 330 st	924 m 879 m	925 s 461 m-st	920 m 878 m	922 s 438 m-st	935 m-st 877 m	940 m-st 872 m	943 s 872 ss	461 st	$\nu_{\text{as}}(\text{OS}_2)$ $\nu_{\text{g}}(\text{OS}_2)$ $\nu(\text{XO})$
334 m-st 315 m	332 m-st 314 m-st	329 m-st 310 m	330 st 310 m-st	328 st 307 m	327 st 307 m-st	324 st 303 m	323 st 303 m-st	337 m 316 m	330 m-st 311 m	329 st 308 st	199 st	$\nu(\text{M}'\text{S}_2)$
295 st 159 s 144 s	293 m 160 m 144 m	291 st 160 m 140 m	292 m-st 154 m	291 st 154 m	290 m-st 155 m 147 m	289 st 155 m 147 m	289 m-st 147 m-st	295 st 157 s 143 s	201 st 158 m 135 m	199 st 157 m 133 m		$\nu(\text{M}'\text{P}_2)$ $\nu(\text{X})$

Tab. 16: Charakteristische IR(OSI/PS)- und Raman(fest)-Banden $[\text{cm}^{-1}]$ von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{X}^+\text{Pt}(\text{OS}_2)\text{M}(\text{PPh}_3)\text{X}]$

M = Pt; X = Cl (56)		M = Pd; X = Cl (57a)		M = Pd; X = Br (57b)		M = Ni; X = Cl (58)		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
932 st 873 m	935 s 453 m-st	938 st 878 m	447 m 353 m	934 st 886 m	882 s 448 m	943 m-st 876 m	439 m 322 st	$\nu_{\text{as}}(\text{OS}_2)$ $\nu_{\text{g}}(\text{OS}_2)$ $\nu(\text{PtO})$ $\nu(\text{X})$
310 m 315 sch 341 m 285 m	312 m 318 sch 346 st 282 m-st	358 st 345 sch 311 m-st	353 m 350 sch 308 st	236 m 347 m-st 298 m	235 st 350 st 300 st	325 m 389 st		$\nu(\text{M}'\text{S}_2)$
				190 st	188 m	287 st	291 m-st 166 m	$\nu(\text{PtX})$ $\nu(\text{PtX})$ $\nu(\text{PtP})$
	160 m 136 m	159 m 143 m	167 m 142 m	178 m 167 m				

Tab. 17: IR-Spektren [cm^{-1}] von $[\text{Fp}(\text{CS}_2)\text{M}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$

M = Pt (<u>63</u>)		M = Pd (<u>64</u>)		Zuordnung
IR(CH_2Cl_2)	IR(KBr)	IR(CH_2Cl_2)	IR(KBr)	
2047 sst	2038 sst	2047 sst	2038 sst	$\nu(\text{CO})$
2002 sst	1997 sst	2003 sst	1995 sst	$\nu(\text{CO})$
1058 sst	1053 sst	1060 sst	1052 sst	$\nu(\text{BF}_4)$
872 st	885 Sch	867 st	882 Sch	a
	868 st		865 st	$\nu(\text{CS}_2)$
	855 Sch		850 Sch	a
	612 m		613 m	] $\delta(\text{FeCO})$
	579 m-st		579 m-st	
	566 m		566 m	

^a Absorptionen des Cp-Liganden

Für die Komplexe mit $\text{Fe}(\text{CS}_2)\text{M}$ -Brücke (M = Pt (63), Pd (64)) ist neben den IR-Absorptionen der PPh_3 -Gruppen ⁷⁵⁾, des $[\text{BF}_4]^-$ -Anions und des Fp-Restes eine starke, breite Bande bei etwa 870 cm^{-1} charakteristisch (Tab. 17). Da im Bereich $990 - 760 \text{ cm}^{-1}$ keine weiteren Absorptionen auftreten, ist anzunehmen, daß beide $\nu(\text{CS}_2)$ -Frequenzen hier zufällig zusammenfallen. Die Carbonyllagen spiegeln die typischen Ligandeneigenschaften eines diheteroatomstabilisierten Carbens wider, das an Fp^+ C-koordiniert ist ^{29,30)}. Die starken IR-Absorptionen bei 541 cm^{-1} (63) bzw. 535 cm^{-1} (64) bestätigen jeweils das Vorliegen einer cis- $[\text{M}(\text{PPh}_3)_2]$ -Gruppierung ¹²⁴⁾.

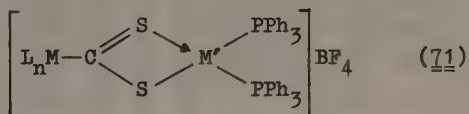
Die ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3) beider Verbindungen zeigen erwartungsgemäß jeweils eine breite PPh_3 -Resonanz mit Zentrum bei

Tab. 18: ^3P -NMR-Spektren [ppm] von (CS_2) -verbrückten Zweikernkomplexen in CD_2Cl_2

Verbindung (P = PPh ₃)	δ ₁ ^a	¹ J(PtP) ^b	δ ₂ ^c	¹ J(PtP) ^b	I ₁ :I ₂	⁴ J(PtP) ^b	
[P ₂ ClPt(CS ₂)PtP ₂]BF ₄	(58)	19.6	2900	16.1	3060	1 : 1	85
[P ₂ ClPt(CS ₂)PdP ₂]BF ₄	(59)	18.5	2940	30.3	-----	1 : 1	45
[P ₂ ClPd(CS ₂)PtP ₂]BF ₄	(60)	24.0	-----	15.4	3070	1 : 1	60
[P ₂ ClPd(CS ₂)PdP ₂]BF ₄	(61)	20.8	-----	30.5	-----	1 : 1	--
[P ₂ ClPt(CS ₂)PtP ₂]Cl	(65a)	20.0	2900	16.2	3060	1 : 1	80
[P ₂ BrPt(CS ₂)PtP ₂]Br	(65b)	18.7	2880	17.2	3060	1 : 1	85
[P ₂ ClPt(CS ₂)Pd(Cl)P]	(67a)	19.2	3030	27.0	-----	2 : 1	35
[P ₂ ClPt(CS ₂)Ni(Cl)P]	(68)	19.0	3030	20.2	-----	2 : 1	45
[Pp(CS ₂)PtP ₂]BF ₄	(62)	-----	-----	15.3	3080		
[Pp(CS ₂)PdP ₂]BF ₄	(64)	-----	-----	29.8	-----		

a trans-MP_2 b in Hz c cis-MP_2 bzw. M(X)P

$\delta = 7.35$ ppm und ein scharfes Cp-Signal ($\delta = 5.11$ ppm). Die ^{31}P -NMR-Spektren beweisen zudem die Äquivalenz der cis-konfigurierten Triphenylphosphan-Liganden am chelatisierten Metall und schließen somit für (63) und (64) eine asymmetrische Formulierung wie z.B. (71) aus.



Der gleiche Schluß kann auch aus den ^{31}P -NMR-Daten der anderen in Tab. 18 aufgeführten kationischen Zweikernkomplexen gezogen werden. Zudem folgt — die Neutralverbindungen (67a, 68) eingeschlossen — aus der Anzahl der ^{31}P -Signale klar eine trans-Konfiguration am carbentragenden Metall. Bei (67a) und (68) lassen sich allein aufgrund der gefundenen Intensitätsverhältnisse die trans- MP_2 -Resonanzen eindeutig zuweisen. Die entsprechende Zuordnung bei den anderen Komplexen beruht einerseits auf der Tatsache, daß im ^{31}P -NMR-Spektrum zwar ^{195}Pt — jedoch keine Palladium- und Nickel-Satelliten auftreten können. Andererseits wurde die für Platin(II)-Verbindungen bewährte Regel $^1\text{J}_{\text{cis}} > ^1\text{J}_{\text{trans}}$ angewendet ¹⁴²⁾. Am Fuß der δ_2 -Signale (Tab. 18) ist zumeist eine wenig intensive, geringfügige Aufspaltung zu erkennen (vgl. Abb. 3), die wahrscheinlich als $^4\text{J}(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ -Kopplung zu deuten ist, zumal bei den Diplatin-komplexen auch die betroffenen Satelliten aufspalten.

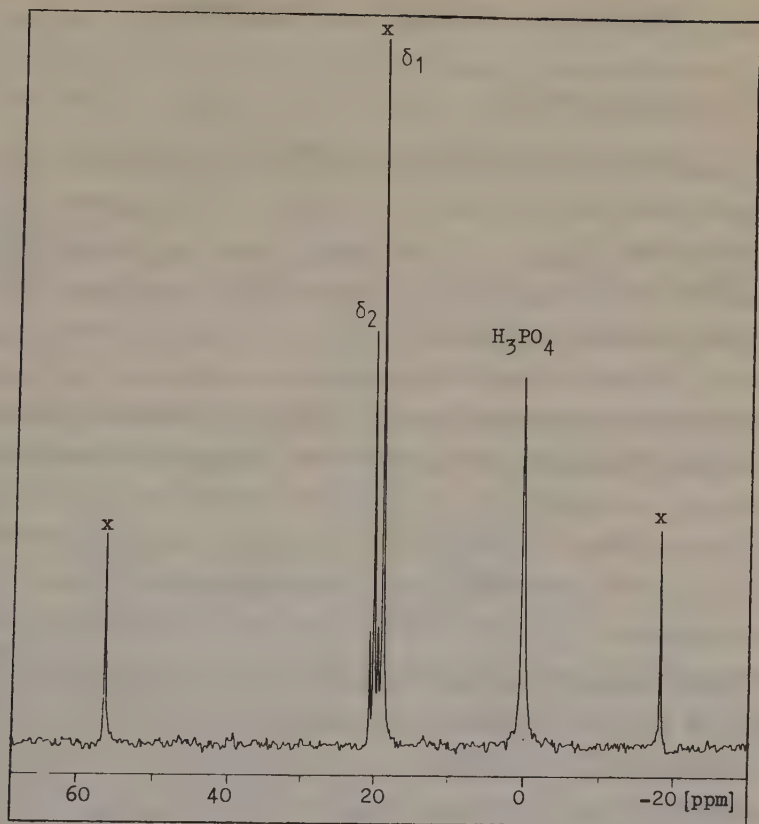
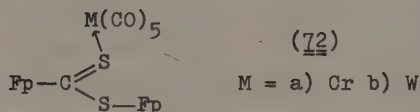


Abb. 3: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{CS}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$
 (CD_2Cl_2 ; $T = 38^\circ\text{C}$)

I.5. Carbondisulfid-verbrückte Dreikernkomplexe

I.5.1. μ_3 -CS₂-Komplexe

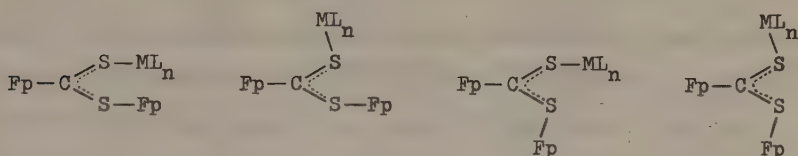
Reaktionen von Kohlenstoffdisulfid mit Metallclustern führen unter den üblichen forcierten Bedingungen zur Fragmentierung des Heteroallens (s.Kap. I.6.). Dagegen eröffnet die schonende stufenweise Metallierung von CS₂ einen systematischen Zugang zu den bislang unbekannten Komplexen mit intakten μ_3 -CS₂-Brücken. Als erste Vertreter dieser Verbindungsklasse konnten so die roten, neutralen Heterodreikernkomplexe (72) durch sukzessive Kombination von {Na[Fp]}/CS₂/FpI und M(CO)₅THF} aufgebaut werden.



Zu ihrer Synthese geht man vom zweikernigen [FpC(=S)SFp] (40) aus, an dessen noch koordinationsfähiges, nukleophiles Schwefelatom (vgl. Kap. I.2.2.) sich die Pentacarbonylmethyl-6A-Fragmente leicht addieren lassen. Die so in guter Ausbeute erhaltenen Komplexe sind bzgl. Stabilität und chemischer Eigenschaften weitgehend mit (40) vergleichbar.

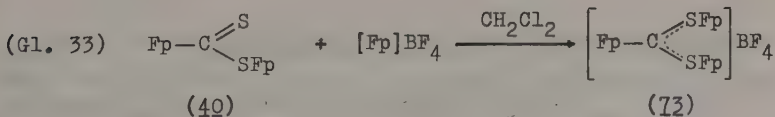
Die IR-Spektren von (72a,b) im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (Tab. 19) sind die Summe der geringfügig zu höheren Frequenzen verschobenen Carbonyllagen der Ausgangsverbindung (40) und des für die Gruppierung $\text{>C=S} \rightarrow \text{M(CO)}_5$ typischen $\nu(\text{CO})$ -Bandenmusters (vgl. Tab. 5 u. 12). Die erheblich verringerte Separation der $\nu(\text{CS})$ -Frequenzen [$\Delta\nu(\text{CS})$: ca. 270 cm⁻¹ (40); ca. 180 cm⁻¹ (72)] weist

auf eine dithiocarbenartige Ladungsverteilung in den CS₂-Brücken hin, wie sie bereits für das elektronisch sicher ähnliche (27) [FpC(SMe)S{Cr(CO)₅}] formuliert wurde (vgl. S.19). Geht man von der Existenz der vier möglichen geometrischen Isomeren



aus, so sollten die ¹H-NMR-Spektren von (72a,b) jeweils bis zu acht Cp-Signale zeigen. Beobachtet werden bei Raumtemperatur jedoch nur zwei scharfe Cp-Resonanzen pro Verbindung, deren fast identische chemische Verschiebungen δ auf ähnliche Bindungsverhältnisse im S- und C-koordinierten Fp-Rest schließen lassen. Die gefundene geringere Anzahl Signale kann auf eine zufällige Isochronie oder eine auf der NMR-Zeitskala schnellen Inversion an beiden Schwefelatomen zurückgeführt werden. Für die einfachste Deutung, daß überhaupt nur ein Isomeres vorliegt, könnte die kürzlich ermittelte Kristallstruktur von (72b) sprechen; hier nimmt nämlich die W(CO)₅-Gruppe die offenbar sterisch günstigere syn-Position (bzgl. Fp-C) ein (159).

Durch Umsetzung von (40) mit dem stark elektrophilen [Fp]BF₄ gelang weiterhin die Darstellung des symmetrisch-trimetallierten (73):



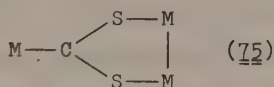
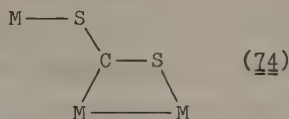
Tab. 19: IR- und ^1H -NMR-Daten von $[\text{FpC}(=\text{S})\text{SFp}]$ (40),
 $[\text{FpC}\{\text{SM}(\text{CO})_5\}\text{SFp}]$ (M = Cr (72a), W (72b))
 und $[\text{FpC}(\text{SFp})_2]\text{BF}_4$ (73)

IR(KBr) $[\text{cm}^{-1}]$				Zuordnung
(<u>40</u>)	(<u>72a</u>) ^a	(<u>72b</u>) ^a	(<u>73</u>)	
	<u>2057</u> m-st	<u>2062</u> m-st		] $\nu(\text{CO})^b$
2026 Sch	2033 Sch	2033 Sch	2047 sst	
2012 sst	2022 sst	2022 sst	2038 Sch	
1980 sst	1988 sst	1990 sst	1996 sst	
1970 Sch		1980 Sch		
	<u>1929</u> sst	<u>1926</u> sst		
	<u>1898</u> m-st	<u>1893</u> m-st		] $\nu(\text{CS})$
1000 sst	952 st	944 st	917 m	
732 m	768 m	772 m	790 s	
622 m	664 st	616 m	603 m	] $\delta(\text{MCO})$
579 Sch	<u>652</u> Sch	605 Sch	582 m	
584 st	<u>643</u> st	<u>599</u> m	568 st	
569 st	617 m	578 Sch	541 m	
565 Sch	606 m	570 st		
549 st	582 m	547 m		
	570 st			] $\nu(\text{MC})$
	546 m			
510 m	503 s	504 s	498 s	
482 s	<u>453</u> m	427 s	460 s	
478 Sch	448 m	<u>370</u> st ^c		
	428 s			
^1H -NMR(CDCl_3 ; T = 38°C) δ [ppm]				] Cp
4.97	4.98 ^d	5.03 ^d	5.11 (5H)	
4.85			5.28 (10H)	

^a Banden des $\text{M}(\text{CO})_5$ -Teils sind unterstrichen; ^b in CH_2Cl_2 ;

^c in CsI ; ^d zwei Resonanzlinien, die um ca. 1 Hz auseinander liegen.

Dieser schwarzbraune, kationische Komplex (73) wurde durch Leitfähigkeitsmessung und C,H,S,Fe-Analyse sowie spektroskopisch (Tab. 19) charakterisiert. Er ist im Festzustand stabil, zersetzt sich jedoch allmählich in Lösung; hierbei wird dem IR-Spektrum nach eine μ_2 -CO-Spezies gebildet, deren Identität noch ungeklärt ist. Durchaus denkbar ist, daß thermisch oder photochemisch bedingt die benachbarten Fp-Gruppen unter Ausbildung von "Metall-Metall-Bindungen" wie z.B. (74, 75) zusammentreten.

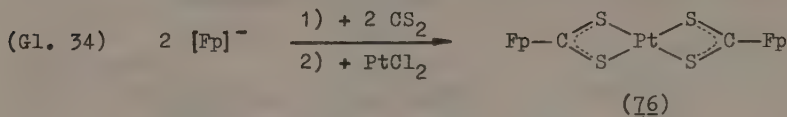


Versuche, aus $[\text{FpC}(=\text{S})\text{SH}]$ und $[\text{Os}_3(\text{NCMe})_2(\text{CO})_{10}]$ einen μ_3 -CS₂-Komplex mit dem Strukturelement (75) gezielt aufzubauen, für das in $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]_2 [(\text{OC})_{10}\text{HOS}_3(\mu_3\text{-CO}_2)\text{Os}_6(\text{CO})_{17}]^{160}$, $[(\mu\text{-S}_2\text{CH})(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^{161}$ und $[(\mu\text{-O}_2\text{CR})\text{HOS}_3(\text{CO})_{10}]^{162}$ vergleichbare Vorbilder existieren, blieben erfolglos. Ebensowenig gelang es, das in Substanz bisher nicht gefaßte $[\text{FpCS}_2]^-$ durch Umsetzung mit überschüssigem $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$ in Form des dreikernigen Anions $[\text{FpC}\{\text{SCr}(\text{CO})_5\}_2]^-$ zu stabilisieren.

I.5.2. Bis(ferrio- und platiniodithiocarboxylato-S,S')-Metallkomplexe

In der Literatur sind zahlreiche Bis- und Tris(xanthat)-Komplexe beschrieben, die sich auf einfache Weise darstellen lassen und recht stabil sind ¹⁹⁾. Schon Ellis und Mitarbeiter ¹⁵⁾

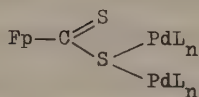
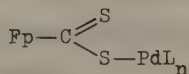
versuchten durch Umsetzung von überschüssigem $\text{Na}[\text{FpCS}_2]$ mit Metallhologeniden entsprechende Mehrkernkomplexe mit zwei und drei Ferriodithiocarboxylato-Liganden aufzubauen, konnten jedoch die anfallenden thermolabilen Produkte nicht eindeutig charakterisieren. Demgegenüber gelang kürzlich in unserem Arbeitskreis die Darstellung des ersten CS_2 -verbrückten Dreikernkomplexes (76) mit Platin(II)-chlorid als Lewis-acider Metallkomponente ¹⁶):



Im Festkörper-IR-Spektrum der rotbraunen Verbindung (76), die auch durch Totalanalyse gesichert ist, tritt bei 320 cm^{-1} eine $\nu(\text{Pt-S})$ -Bande sowie um 870 cm^{-1} eine intensive $\nu(\text{CS}_2)$ -Absorption auf, wie sie ähnlich auch beim zweikernigen Komplex $[\text{Fp}(\text{CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ zu beobachten ist (vgl. Tab. 17, S.68). Während (76) im Festzustand mehrere Monate haltbar ist, zersetzt es sich allmählich in Lösung. Die daraus isolierbare dunkelbraune Substanz zeigt im Schwingungsspektrum zusätzliche IR-Absorptionen bei 985 st und 778 m cm^{-1} , die für das Vorliegen einer Spezies mit Fp-C(=S)S-Pt - Brücke sprechen (vgl. Kap. I.7.).

Ähnlich verhält sich auch der dunkelorange Dreikernkomplex $[(\text{FpCS}_2)_2\text{Pd}]$ (77) [$\text{IR}(\text{KBr}; \text{cm}^{-1})$: 2025 u. 1975 sst $\nu(\text{CO})$; 860 st $\nu(\text{CS}_2)$], der durch 2:1 -Umsetzung von "in situ" erzeugtem $[\text{FpCS}_2]^-$ und $[\text{PdCl}_2(\text{NPh})_2]$ synthetisiert wurde. Dichlormethanolösungen von (77) zersetzen sich sogar bei -40°C innerhalb weniger Stunden zu schwerlöslichen, rotbraunen Produkten, aus deren IR-Spektren [$\text{KBr}; \text{cm}^{-1}$): 2020, 1985 u. 1963 sst $\nu(\text{CO})$;

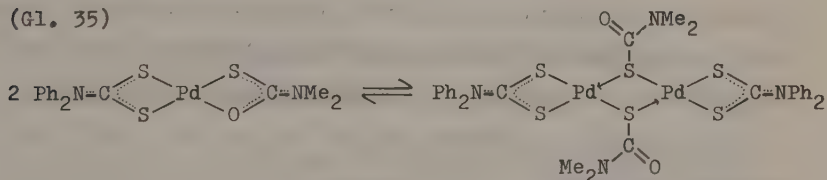
1010 st, 763 u. 733 m $\nu(\text{CS})$] auf die Anwesenheit der Strukturelemente



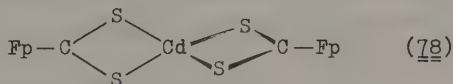
geschlossen werden kann.

Eine solche Änderung der Koordinationsweise von 1,1-Dithiolato-Liganden haben auch Stephenson et al. ¹⁶³⁾ bei ihren Untersuchungen der Bis(xanthat)- und Bis(dithiocarbamat)platinkomplexen beobachtet. In einem Fall gelang es ihnen sogar, eine Zwischenstufe mit ein- und zweizähligem Xanthat röntgenstrukturanalytisch zu charakterisieren. Erwähnenswert ist weiterhin die von einer niederländischen Arbeitsgruppe gefundene Dimerisationsreaktion in Dichlormethan ¹⁶⁴⁾:

(Gl. 35)



Setzt man analog Gl. 34 Cadmium(II)-iodid als elektropositive Metallverbindung ein, so läßt sich in mäßiger Ausbeute das gelbe (78) isolieren.



Im IR(KBr)-Spektrum dieses tetraedrisch koordinierten Cadmiumkomplexes treten neben starken Carbonylbanden bei 2025 und

1978 cm^{-1} zwei strukturierte gleichintensive $\nu(\text{CS}_2)$ -Absorptionen (950 u. 790 cm^{-1}) auf. Verbindung (78) ist fast ebenso thermolabil wie die quadratisch-planaren Platin- und Palladium-Komplexe (76, 77) und zeigt die gleichen Zersetzungsphänomene in Lösung [IR(KBr; cm^{-1}): 998 st u. 733 m $\nu(\text{CS})$]. Ein Versuch, durch Kombination von $\{\text{Na}[\text{Fp}]/\text{CS}_2/ \frac{1}{3} \text{RhCl}_3\}$ drei (FpCS_2) -Liganden um ein Metall zu gruppieren, führte in einer Redoxreaktion nur zu Fp_2 und einer Rhodium(I)-carbonyl-Spezies.

Da sich Platin(II) und Palladium(II) durch den Platiniodithiocarboxylato-Liganden gut komplexieren lassen (vgl. Kap. I.4.), sollten einfache Halogenide dieser Metalle für den Aufbau mehrkerniger CS_2 -verbrückter Komplexe besonders geeignet sein. Die heterogene 2:1 - Reaktion von $[\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (9) mit PdI_2 , das im allgemeinen bereitwillig Liganden addiert, ergibt nach Aufarbeiten eine rotbraune, luftstabile Substanz, in der sich Schwefel, Iod, Platin und Palladium qualitativ nachweisen lassen. Das IR-Spektrum des vorläufig als $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IPtCS}_2]_2\text{Pd}$ (79) formulierten Produktes zeigt im "Kochsalzbereich" neben PPh_3 -Banden nur noch Absorptionen bei 917 st und 874 m cm^{-1} . Vergleicht man dieses $\nu(\text{CS}_2)$ -Bandenmuster mit dem der Zweikernkomplexe $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{XPt}(\text{CS}_2)_2\text{M}(\text{PPh}_3)_2]\text{X}'$ (Tab. 15, S.67), so fällt bei (79) sowohl die geringere Separation seiner $\nu(\text{CS}_2)$ -Frequenzen als auch deren doppelt so große Linienbreiten auf.

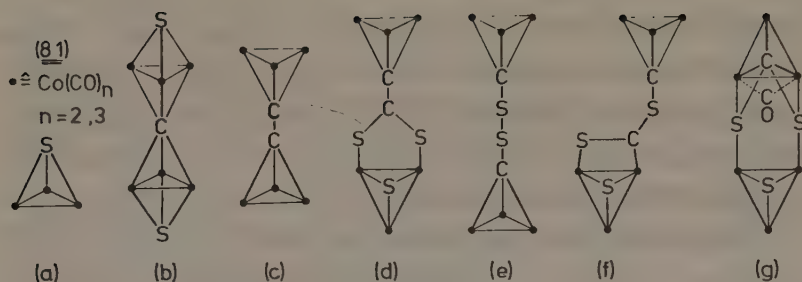
Dies trifft auch für das dunkelgelbe Produkt aus (9) und Zeise-Salz zu, dem wahrscheinlich der Analyse und dem IR-Spektrum $[(\text{KBr}; \text{cm}^{-1}): 918 \text{ st u. } 878 \text{ m } \nu(\text{CS}_2)]$ nach die Formel $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPtCS}_2]_2\text{Pt}$ (80) zukommt. Die einheitlich aussehende Verbindung zersetzt sich oberhalb 185°C und zeigt erwartungs-

gemäß keine Leitfähigkeit. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von (80) ist aber eine Vielzahl von PPh_3 -Signalen samt ^{195}Pt -Satelliten zu erkennen, was auf Zersetzungsprozesse in Lösung (hier CD_2Cl_2) hindeutet. Bei allen anderen Versuchen mit (9) und Halogenverbindungen wie z.B. $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ und $[\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2]$ fiel nach Aufarbeiten jeweils nur $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{XPt}(\text{CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]\text{X}'$ an (vgl. Kap. I.4.3.).

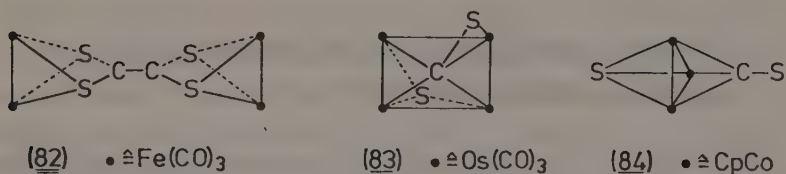
Die gegenüber den Zweikernkomplexen deutlich geringere Stabilität der vorgestellten dreikernigen Verbindungen in Lösung ist sicher zum Teil auf den großen trans-Einfluß der hier am gleichen Metall stehenden Metallodithiocarboxylato-Liganden zurückzuführen. Dem versucht das Komplexsystem offenbar auszuweichen, indem es die Chelatstruktur aufgibt und sich zu schwerlöslichen, oligomeren Einheiten aggregiert.

I.6. Metallinduzierte Reaktionen von Carbondisulfid und CS_3 -verbrückte Komplexe

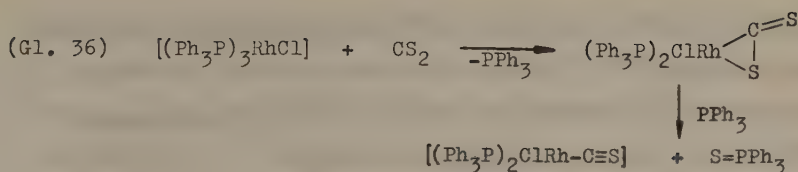
Bei den bisher beschriebenen Umsetzungen von Carbondisulfid mit Metallkomponenten ist die CS_2 -Einheit — wenn auch elektrophil und geometrisch modifiziert — erhalten geblieben. Die Metall/ CS_2 -Wechselwirkung kann aber auch zur Fragmentierung des Heteroallens führen, an die sich dann komplizierte Umlagerungs- und Aggregationsprozesse anschließen. Ein eindrucksvolles Beispiel stellt die Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit CS_2 dar, die von G. Bor und Mitarbeitern ¹⁶⁵⁾ untersucht wird und bislang folgende durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Cluster ergab :



Bemerkenswert ist besonders die "Atomisierung" von Kohlenstoffdisulfid in eine Carbido- und zwei Sulfido-Funktionen (81b), wie sie auch an reinen Manganoberflächen erfolgt ¹⁶⁶). Weitere interessante Strukturelemente wurden kürzlich in den Metallclustern (82) und (83) gefunden, die durch Erhitzen von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ bzw. $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$ in CS_2 /n-Hexan entstanden waren ^{167,168}).

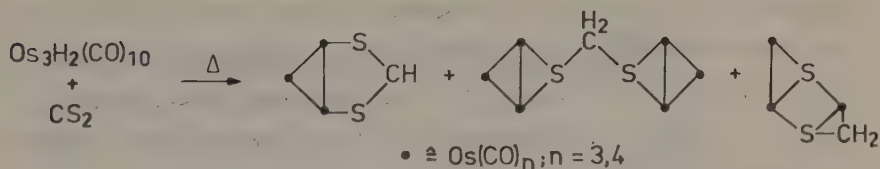


Komplex (82) stellt das erste Beispiel einer metallinduzierten C-C-Verknüpfung von zwei CS_2 -Molekülen dar. Die besonders häufige Fragmentierung von CS_2 in S/CS an Metallzentren konnten Werner et al. ¹⁶⁹) zur Darstellung des ersten μ_3 -CS-Komplexes (84) nutzen. Daß η^2 -koordiniertes Carbondisulfid als Thiocarbonylquelle dienen kann, ist bereits im Jahre 1966 von Wilkinson und Mitarbeitern ¹⁷⁰) entdeckt worden (Gl. 36). Zur Desulfurierung ist hier ein Phosphan erforderlich, das im vorliegenden Fall



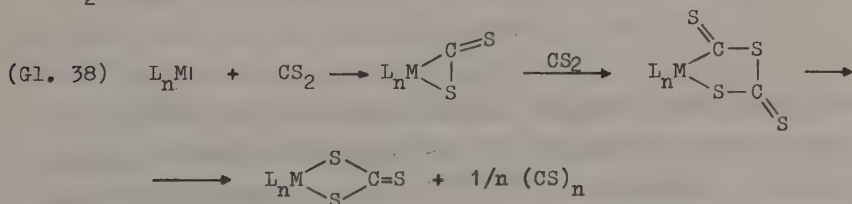
dem Ausgangskomplex selbst entstammt ¹²⁾. Weiterhin erwähnenswert ist die von Adams ¹⁷¹⁾ an Hydridoosmiumclustern studierte schrittweise Hydrogenierung von CS₂, die unter internem Hydrid-Transfer zu μ₂-Dithioformiato(S,S')-, μ₂-Methandithiolato(S,S')- und η²-Thioformaldehyd-Komplexen führt:

(Gl. 37)



Die Oxidation von metallgebundenem Kohlenstoffdisulfid wurde schon in Gl. 4 (s. S.9) vorgestellt.

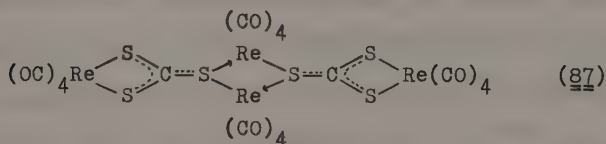
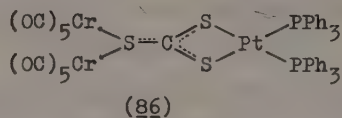
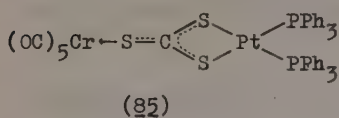
Während über den Ablauf der meisten hier vorgestellten CS₂/Metall-Reaktionen derzeit nur vage mechanistische Vorstellungen bestehen, scheint die metallinduzierte reduktive Disproportionierung von CS₂ geklärt (Gl. 38).



Der als Zwischenstufe formulierte fünfgliedrige Metallacyclus

konnte in zwei Fällen isoliert und röntgenstrukturanalytisch bestätigt werden ^{172,173}). Somit läßt sich nun auch die Bildung von Trithiocarbonato-Komplexen aus Metallbase und überschüssigem CS₂ verstehen, wie sie beispielsweise Knox et al. ¹⁷⁴) im Reaktionssystem {Na[Mn(CO)₅]/n CS₂} beobachtet haben.

Auch die im Arbeitskreis durchgeführte 1:1 -Umsetzung von Na₂[Cr(CO)₅] mit CS₂ bei -80°C ergab nach Zugabe von [PtCl₂(PPh₃)₂] nicht — wie aufgrund der Darstellungsweise zu erwarten — ein Isomer von [(Ph₃P)₂Pt(SCS)Cr(CO)₅] (vgl. Kap. I.3.1), sondern das schwefelreichere, rotbraune Produkt (85) ^{16,87}). Ein Versuch, diesen Komplex aus [Pt(S₂C=S)(PPh₃)₂] und überschüssigem (Molverhältnis 1:1.6) [Cr(CO)₅THF] zu synthetisieren, führte unerwartet zur roten Verbindung (86); daneben wurde unumgesetzter CS₃-Komplex isoliert, jedoch kein (85). Eine derartige μ₃-CS₃-Brücke tritt z.B. auch im Vierkernkomplex (87) auf, dessen Kristallstruktur bekannt ist ¹⁷⁵).



Spektroskopische Daten von (85,86) sind in Tab. 20 aufgeführt. Die IR-Spektren zeigen das für die Gruppierung >C=S-Cr(CO)₅ typische CO-Bandenmuster ^{93,98,99}). Für die Koordination beider Pentacarbonylchrom-Reste am exo-Schwefelatom von (86) sprechen

Tab. 20: IR- und ^{31}P -NMR-Spektren von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}=\text{S})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_n]$

IR(KBr) $[\text{cm}^{-1}]$		Zuordnung
n = 1 (85)	n = 2 (86)	
2050 m	2067 m-st	} $\nu(\text{CO})^a$
	2055 m-st	
1985 Sch	1978 m	
	1954 sst	
1935 sst	1935 sst	
1898 m-st	1900 m-st	} $\nu(\text{C}=\text{S})$
1040 st	1012 st	
670 st	660 st	} $\delta(\text{CrCO})$
655 st	647 st	
543 st	542 st	b
452 m	442 m-st	$\nu(\text{CrC})$
^{31}P -NMR(CD_2Cl_2)		
16.4 ppm	16.1 ppm	$\delta(\text{PPh}_3)$
3120 Hz	3180 Hz	$^1\text{J}(\text{Pt}-\text{P})$

^a in CH_2Cl_2 ; ^b cis-PtP₂-Indiz; s. l.c. 124).

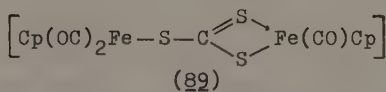
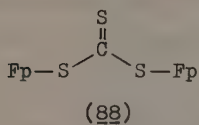
u.a. das ^{31}P -NMR-Spektrum (nur ein Signal !) und die zu niedrigen Frequenzen verschobene $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Absorption *).

Bei den Umsetzungen des supernucleophilen Fp^- -Anions mit CS_2 und elektropositiven Metallkomponenten (vgl. Kap. I.2. u. I.5.) hatte sich in keinem Fall ein Hinweis auf eine CS_3 -Spezies ergeben. Um dies auch spektroskopisch zu untermauern, d.h. die spektroskopischen Charakteristika von CS_3 -Brücken zu kennen, wurden

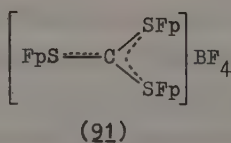
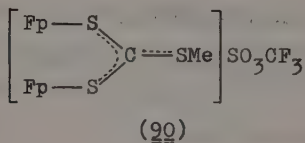
*) $\nu(\text{C}=\text{S})$ von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}=\text{S})]$: 1051 cm^{-1} .

erstmals entsprechende Cyclopentadienyleisen-Komplexe synthetisiert.

Der μ_2 -Trithiocarbonato-Komplex (88) lässt sich aus FpCl und BaCS_3 (2:1) in wässrigem Ethanol darstellen. Die durch Massenspektrum [$m/e = 462$ (M^+)] und C,H,S-Analyse gesicherte rotbraune Substanz unterscheidet sich auch IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch (Tab. 21) deutlich vom CS_2 -verbrückten $[\text{FpC}(=\text{S})\text{SFp}]$ (vgl. Tab.19, S.74). Sie eliminiert äußerst leicht einen CO-Liganden, wobei der braune μ_3 - CS_3 -Komplex (89) gebildet wird. Diese Zersetzung kann



durch Addition eines Elektrophils an das noch koordinationsfähige nucleophile Schwefelatome in Komplex (88) prinzipiell unterbunden werden. Setzt man diesen mit $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OMe}$ in Dichlormethan um, so entsteht nach kurzer Reaktionszeit das hellbraune Kation (90), das bislang nur durch sein IR- und ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 21) charakterisiert ist. Auch für den neuartigen symmetrischen μ_3 - CS_3 -Komplex (91), der aus (88) und $[\text{Fp}]\text{BF}_4$ dargestellt wurde, liegt noch keine befriedigende Analyse vor. Jedoch reicht der erzielte Reinheitsgrad aus, um (91) vom CS_2 -verbrückten $[\text{FpC}(\text{SFp})_2]\text{BF}_4$ (vgl. Tab. 19, S.74) spektroskopisch sicher zu unterscheiden.



Tab. 21: Charakteristische IR[cm⁻¹] - und ¹H-NMR-Daten
der μ -CS₃-Eisenkomplexe (88) - (91)

Verbindung	IR(CH ₂ Cl ₂) ν(CO)	IR(KBr) ν(CS)	¹ H-NMR(CDCl ₃) δ [ppm]
[FpSC(=S)SFp] (<u>88</u>)	2033 sst 1992 sst	970 st 858 m	5.09 (Cp)
[Fp(SCS ₂)Fe(CO)Cp] (<u>89</u>)	2040 sst 1995 sst 1938 st	975 st 920 m 810 m	5.17 (Cp) 4.64 (Cp)
[FpSC(SMe)SFp]SO ₃ CF ₃ (<u>90</u>)	2050 sst 2010 sst	932 m 750 m	5.36 (Cp) 3.08 (SMe)
[FpSC(SFp)SFp]BF ₄ (<u>91</u>)	2043 sst 1998 sst	978 m 927 m	5.45 ^a (Cp)

^a in d₆-Aceton

Für μ ₂-CS₃-Brücken, wie sie in (88,89) vorliegen, gibt es in der Literatur wenige Beispiele ¹⁷⁴⁻¹⁷⁷), wie überhaupt nur eine geringe Anzahl metallorganischer Trithiocarbonato-Komplexe bekannt ist, deren Reaktivität zudem kaum untersucht ist ^{19,144,177}). Jedoch weiß man, daß die Methylmercaptogruppe von Thioxanthat-Komplexen [z.B. (90)] durch sekundäre Amine leicht substituiert wird ^{176,178}). Sollte diese Reaktion auch mit Metallbasen als Nucleophile durchführbar sein, könnten auf diesem Wege CS₂-verbrückte Zwei- und Dreikernkomplexe dargestellt werden. Wie Daub et al. ¹⁷⁹) fanden, werden organische Thionocarbonate in Gegenwart von Fe(CO)₅ sowohl thermisch als auch photochemisch desulfuriert, wobei Carbenkomplexe vom Typ [(OC)₄FeC(CH₂)_nX] entstehen. Eine Übertragung dieser Reaktion auf CS₃-Komplexe [z.B. (88)]

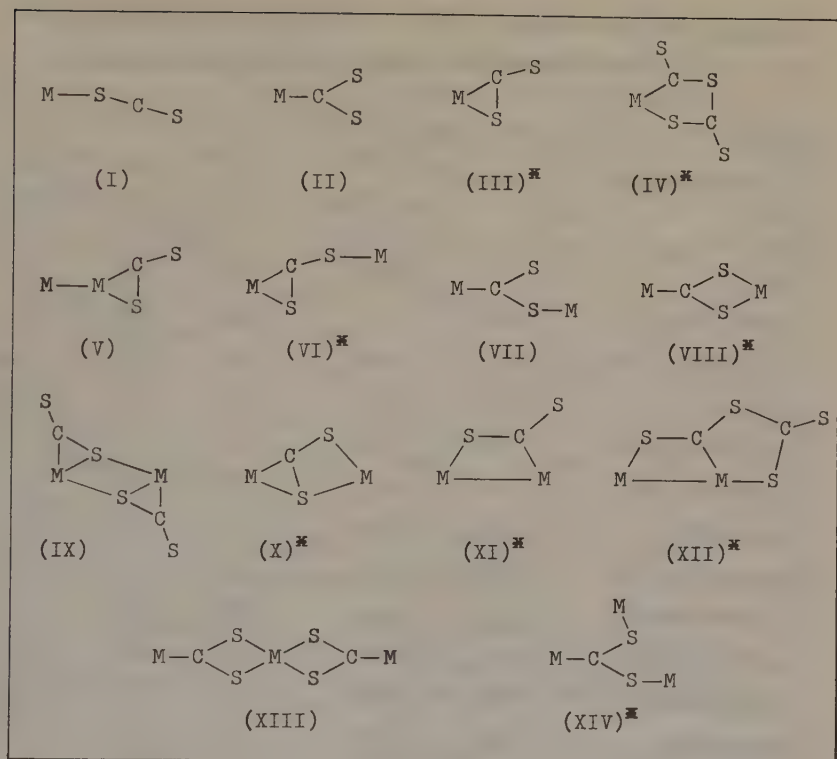
sollte auch hier die Überführung $\text{CS}_3 \rightarrow \text{CS}_2$ -Brücke ermöglichen.

I.7. CS_2 -Koordinationsweisen und $\nu(\text{CS})$ -IR-Absorptionen

In Schema 5 sind die bislang aufgefundenen Koordinationsweisen von Carbondisulfid an Metalle zusammengestellt; die mit "Stern" (*) gekennzeichneten Strukturelemente sind durch Röntgenstrukturanalyse abgesichert. Erstaunlich ist, daß die IR-Spektroskopie als einfache Routinemethode bisher nur in verschwindendem Umfang zur Identifizierung der verschiedenen CS_2 -Bindungsarten in Komplexen eingesetzt wurde. Wir haben deshalb alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten CS_2 -Verbindungen (Typen III, VI-VIII, XIII, XIV), von denen in Tab. 22 repräsentative Beispiele aufgeführt sind, IR-spektroskopisch untersucht. Unter Berücksichtigung der Absorptionen der jeweiligen Restligandensphären ließen sich zu- meist $\nu(\text{CS})$ -Frequenzen eindeutig zuweisen. Lediglich für Komplexe mit Alkylmercaptogruppen sind alternative $\nu(\text{CS})$ -Zuordnungen denkbar, da $\rho(\text{R})$ - und $\nu(\text{SR})$ -Schwingungen im gleichen Bereich absorbieren.

Tab. 22 ist zu entnehmen, daß der Frequenzabstand der beiden $\nu(\text{CS})$ -Schwingungen den eminenten Bereich von praktisch gleich 0 bis knapp 900 cm^{-1} (!) überstreicht. Die $\Delta\nu(\text{CS})$ -Werte selbst lassen sich recht gut den verschiedenen CS_2 -Koordinationsstypen zuordnen, so daß man sie zu deren schwingungsspektroskopischer Identifizierung heranziehen kann *):

*) Eine Erklärung hierfür wird am Ende dieses Kapitels gegeben.



Schema 5: Koordinationsweisen von CS₂

<u>Typ:</u>	(III)	<u>Δν(CS):</u>	500 ± 100 cm ⁻¹
	(VI)		450 ± 100 cm ⁻¹ *)
	(VII)		300 ± 50 cm ⁻¹ *)
	(XIV)		130 ± 50 cm ⁻¹ *)
	(XIII)		80 ± 80 cm ⁻¹
	(VIII)		40 ± 40 cm ⁻¹

*) Gilt auch, falls S-gebundenes M durch R ersetzt wird.

Tab. 22: $\nu(\text{CS})$ -Frequenzen [cm^{-1}] , $\Delta\nu(\text{CS})$ -Werte und mittlere
CS-Kraftkonstanten ausgewählter CS_2 -Verbindungen

Verbindung ^a	Typ ^b	$\nu(\text{C}=\text{S})$ $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$	$\nu(\text{C}-\text{S})$ $\nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$	$ \Delta\nu(\text{CS}) $ [cm^{-1}]	$\overline{f_{\text{CS}}}^c$ [N/cm]
CS_2^d		1535	658	877	7.17
$\text{P}_2\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)$	(III)	1178	636	542	4.61
$\text{P}_2(\text{OC})_2\text{Fe}(\eta^2\text{-CS}_2)$	(III)	1147	641	506	4.44
$\text{P}_2\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)$	(III)	1144	652	492	4.46
$\text{P}_2\text{Pd}(\text{SCS})\text{W}(\text{CO})_5$	(VI)	1171	660	511	4.64
$\text{P}_2\text{Pt}(\text{SCS})\text{Cr}(\text{CO})_5$	(VI)	1139	677	462	4.51
$\text{FpC}(=\text{S})\text{SH}$	(VII)	1040	719	321	4.11
$\text{FpC}(=\text{S})\text{SMe}$	(VII)	1021	744	277	4.10
$\text{P}_2\text{ClPtC}(=\text{S})\text{SEt}^e$	(VII)	1058	782	276	4.45
$\text{FpC}(=\text{S})\text{SSiMe}_3$	(VII)	1010	708	302	3.91
$\text{FpC}(=\text{S})\text{SSnMe}_3$	(VII)	998	728	270	3.92
$\text{FpC}(=\text{S})\text{SFp}$	(VII)	1000	732	268	3.95
$\text{FpC}(=\text{S})\text{SRp}$	(VII)	1010	745	265	4.05
$[\text{FpC}(\text{SH})\text{SFp}]^+$	(XIV)	912	772	140	3.67
$[\text{FpC}(\text{SMe})\text{SFp}]^+$	(XIV)	922	749	173	3.63
$\text{FpC}(\text{SMe})\text{SCr}(\text{CO})_5$	(XIV)	927	798	129	3.85
$\text{FpC}(\text{SFp})\text{SCr}(\text{CO})_5$	(XIV)	952	768	184	3.85
$\text{FpC}(\text{SFp})\text{SW}(\text{CO})_5$	(XIV)	944	772	172	3.82
$[\text{FpC}(\text{SFp})\text{SFp}]^+$	(XIV)	917	790	127	3.77
$[\text{FpC}(\text{SMe})_2]^+$	(XIV)	930	753	177	3.68
$[\text{P}_2\text{IPtC}(\text{SMe})_2]^+$	(XIV)	943	845	98	4.12
$\text{P}(\text{I})_2\text{PtC}(\text{SMe})_2$	(XIV)	931	848	83	4.08

Fortsetzung der Tab. 22

Verbindung ^a	Typ ^b	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$ \Delta\nu(\text{CS}) $	$\bar{f}_{\text{CS}}^{\text{c}}$
		$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$	$[\text{cm}^{-1}]$	$[\text{N/cm}]$
$\text{P}_2\text{ClPt}(\text{CS}_2)\text{Ni}(\text{P})\text{Cl}$	(VIII)	943	876	67	4.26
$\text{P}_2\text{ClPt}(\text{CS}_2)\text{Pt}(\text{P})\text{Cl}$	(VIII)	932	873	59	4.19
$[\text{P}_2\text{ClPt}(\text{CS}_2)\text{PtP}_2]^+$	(VIII)	939	874	65	4.23
$[\text{P}_2\text{ClPd}(\text{CS}_2)\text{PdP}_2]^+$	(VIII)	920	878	42	4.16
$[\text{Fp}(\text{CS}_2)\text{PdP}_2]^+$	(VIII)	867	865	2	3.85
$(\text{FpCS}_2)_2\text{Pd}$	(XIII)	862	860	2	3.80
$(\text{P}_2\text{ClPtCS}_2)_2\text{Pt}$	(XIII)	918	878	40	4.15
$(\text{FpCS}_2)_2\text{Cd}^{\text{f}}$	"(XIII)"	950	790	160	3.92

^a $\text{P} \triangleq \text{PPh}_3$; ^b unterstrichen, falls $\text{M} \rightarrow \text{R}, \text{H}$; ^c berechnet ge-

mäß $\bar{f}_{\text{CS}}^{\text{c}} = 5.8915 \cdot 10^{-7} \cdot \mu_{\text{CS}} \cdot 0.5 \sum \nu_{\text{CS}}^2$; ^d Daten aus l.c. 19);

^e Daten aus l.c. 109); ^f tetraedr. Koordination von Cd!

Valenzkraftkonstanten eignen sich häufig zur Vorhersage oder Deutung physikalischer und chemischer Eigenschaften, da sie mit Bindungslängen bzw. Bindungsgraden und Dissoziationsenergien korrelierbar sind. Die in Tab. 22 angegebenen (einfachen) mittleren CS-Kraftkonstanten sind natürlich relativ ungenau. Dennoch ist zu entnehmen, daß ihre Größe auffallend stark von der CS_2 -tragenden Metallkomponente abhängt; entsprechend gruppieren sie sich um zwei "scharfe" Maxima: $\bar{f}_{\text{CS}}^{\text{c}} = 3.9 \pm 0.2 \text{ N/cm}$ [Fp- CS_2 -Typ] bzw. $\bar{f}_{\text{CS}}^{\text{c}} = 4.3 \pm 0.2 \text{ N/cm}$ [$\text{P}_2\text{XM-CS}_2$ -Typ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}$)].

Dieses Ergebnis (vgl. auch S.58 oben) konnte durch exaktere

CS-Kraftkonstantenberechnungen nach der FG-Matrix-Methode^{180,181)} bestätigt werden, wobei das Phänomen der Schwingungskopplung berücksichtigt wurde¹²¹⁾. Die zugrundeliegende Säkular determinante lautet:

(Gl. 39)

$$\begin{vmatrix} aF_{11} + bF_{12} - x & aF_{12} + bF_{22} \\ bF_{11} + aF_{12} & bF_{12} + aF_{22} - x \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{aligned} a &= \mu_s + \mu_c = 0.11458 \\ b &= \mu_c \cdot \cos \alpha \\ x &= (\bar{\nu}/1302.83)^2 \end{aligned}$$

Für einen isolierten gewinkelten $\begin{smallmatrix} S \\ S \end{smallmatrix} > C$ - Vibrator mit C_{2v} -Symmetrie ergeben sich mit $F_{11} = F_{22}$ aus Gl. 39 die allgemeinen Lösungen:

(Gl. 40)

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 &= 2(aF_{11} + bF_{12}) \\ x_1 - x_2 &= -2(bF_{11} + aF_{12}) \end{aligned}$$

$$F_{11} = \frac{a(x_1 + x_2) + b(x_1 - x_2)}{2(a^2 - b^2)}$$

$$F_{12} = (1/2b)(x_1 + x_2 - 2aF_{11})$$

mit $x_1 > x_2$

Einige nach Gl. 40 berechnete Ergebnisse, die natürlich nur Näherungscharakter haben, sind in Tab. 23 aufgeführt.

Denkt man sich die CS_2 -Einheit formal aus C-S- und C=S- Bindungen aufgebaut, so ist wegen $F_{11} \neq F_{22}$ die Säkular determinante (Gl. 39) unterbestimmt. Wird allerdings für die Wechselwirkungskonstante F_{12} ein konstanter Wert angenommen, lassen sich folgende nun lösbare Gleichungen ableiten:

(Gl. 41)

$$x_1 + x_2 = a(F_{11} + F_{22}) + 2bF_{12} ; \quad x_1 x_2 = (a^2 - b^2)(F_{11} F_{22} - F_{12}^2)$$

$$F_{11/22} = \frac{x_1 + x_2 - 2bF_{12}}{2a} \pm \sqrt{\left(\frac{x_1 + x_2 - 2bF_{12}}{2a}\right)^2 - \left(\frac{x_1 x_2}{a^2 - b^2} + F_{12}^2\right)}$$

Tab. 23: CS-Kraftkonstanten [N/cm] ausgewählter CS₂-Verbindungen

Verbindung ^a	$\widehat{\text{SCS}}$ α	ν_1 [cm ⁻¹] ν_2	F ₁₁	F ₂₂	F ₁₂
$[\text{P}_2\text{ClPt}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{PtP}_2]^+$	109.5°	939 874	4.42		0.77
$[\text{Fp}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{PtP}_2]^+$	109.5°	867 865	4.09		0.98
$[\text{Fp}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{SFp} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SFp} \end{smallmatrix}]^+$	120°	917 790	4.11		0.94
$\text{Fp}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S}-\text{Fp} \end{smallmatrix}$	120°	1000 732	5.13	3.28	0.7 ^b
$\text{P}_2\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{C}=\text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix}$	136°	1144 652	6.24	3.30	0.6 ^b
$\text{P}_2\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{C}=\text{S}-\text{Cr}(\text{CO})_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix}$	136°	1139 677	5.97	3.69	0.6 ^b
S=C=S	180°	1535 658	7.59		0.57

^a P $\hat{=}$ PPh₃ ^b als konstant angenommen

Durchgerechnete Beispiele hierzu sind ebenfalls in Tab. 23 angegeben. Variiert man F₁₂ um $\Delta F_{12} = \pm 0.1$ N/cm, so können sich die F_{11/22}-Werte bis zu $\pm 3\%$ ändern.

Bislang wurden nur die Frequenzen der $\nu(\text{CS}_2)$ -Strettschwingungen berücksichtigt. Eine weitere Verfeinerung der angewandten Berechnungsmethode erfordert die Einbeziehung der (symmetrischen) Deformation $\delta_s(\text{CS}_2)$, die symmetriebedingt mit der $\nu_s(\text{CS}_2)$ -Schwingung koppeln kann. Da jedoch $\delta_s(\text{CS}_2)$ -Frequenzen nicht zugeordnet

werden konnten, sollte wenigstens ihr Erwartungsbereich mit Hilfe eines plausiblen Kraftfeldes abgeschätzt werden. Für die dazu durchgeführten Modellrechnungen, die auf dem sogenannten "General Valence Force Field" (GVFF) basieren, ist die Kenntnis der jeweiligen Molekülgeometrie, der reziproken Massen μ_c und μ_s sowie der vier Kraftkonstanten f_r , f_{rr} , $f_{r\alpha}$ und f_α erforderlich.

Die allgemeine Lösung in Form von Säkulargleichungen lautet:

(Gl. 42)

$$\begin{aligned} x^2 - (G_{11}F_{11} + G_{22}F_{22} - 2G_{12}F_{12})x + (G_{11}G_{22} - G_{12}^2)(F_{11}F_{22} - F_{12}^2) &= 0 \\ x - (G_{33}F_{33}) &= 0 \end{aligned}$$

Die F- und G-Matrixelemente des A_1 - und B_1 -Blocks sind folgendermaßen definiert ¹⁸²⁾:

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} F_{11} &= f_r + f_{rr} \\ F_{22} &= r^2 \cdot f_\alpha \\ F_{12} &= \sqrt{2} \cdot r \cdot f_{r\alpha} \\ F_{33} &= f_r - f_{rr} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &A_1 \\ & \\ & \\ &B_1 \end{aligned} \left[\begin{aligned} G_{11} &= \mu_s + \mu_c(1 + \cos\alpha) \\ G_{22} &= 2/r^2 [\mu_s + \mu_c(1 - \cos\alpha)] \\ G_{12} &= -(\sqrt{2}/r) \cdot \mu_c \sin\alpha \\ G_{33} &= \mu_s + \mu_c(1 - \cos\alpha) \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Von $[(Ph_3P)_2ClPt(CS_2)Pt(PPh_3)_2]BF_4$ ist die Kristallstruktur bekannt ⁷⁶⁾ sowie näherungsweise die Kraftkonstanten f_r und f_{rr} und beide $\nu(CS_2)$ -Frequenzen (Tab. 23). Plausible Werte für f_α und $f_{r\alpha}$ sind Normalkoordinatenanalysen von 1,1-Dithiolato-Komplexen des Typs $L_nM \begin{smallmatrix} S \\ \diagup \\ S \end{smallmatrix} > CY$ entnommen ¹⁵⁷⁾. Ausgehend von

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} f_r &= 4.4 & F_{11} &= 5.2 \\ f_{rr} &= 0.8 & F_{22} &= 1.0 \\ f &= 0.35 & F_{12} &= 0.4 \\ f_r &= 0.17 & F_{33} &= 3.6 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &A_1 \\ & \\ & \\ &B_1 \end{aligned} \left[\begin{aligned} G_{11} &= 0.08681 & \alpha &= 109.5^\circ \\ G_{22} &= 0.09852 & r &= 1.7 \text{ \AA} \\ G_{12} &= -0.06536 & \mu_c &= 1/12 \\ G_{33} &= 0.14236 & \mu_s &= 1/32 \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

erhält man nach Gl. 42: $\nu_{as} = 933$, $\nu_s = 874$ und $\delta_s = 285 \text{ cm}^{-1}$. Einer Variation der Deformationskraftkonstanten f_α um $\pm 10\%$ entspricht eine Änderung der $\delta_s(\text{CS}_2)$ -Frequenz um ca. $\pm 4\%$, während die $\nu_s(\text{CS}_2)$ -Lage davon kaum berührt wird ($< 0.5\%$). Weitaus geringer wirkt sich naturgemäß eine entsprechende Variation von $f_{r\alpha}$ aus. Als zweites Beispiel wurden die CS_2 -Frequenzen vom dreiker-nigen $[\text{FpC}(\text{SFp})_2]\text{BF}_4$ näherungsweise ermittelt. Mit folgenden Daten (F_{ij} in N/cm)

$f_r = 4.1$	$F_{11} = 5.0$	$G_{11} = 0.07292$	$\alpha = 120^\circ$
$f_{rr} = 0.9$	$F_{22} = 1.0$	$G_{22} = 0.10813$	$r = 1.7 \text{ \AA}$
$f_\alpha = 0.35$	$F_{12} = 0.4$	$G_{12} = -0.06004$	$\mu_c = 1/12$
$f_{r\alpha} = 0.17$	$F_{33} = 3.2$	$G_{33} = 0.15625$	$\mu_s = 1/32$

ergibt sich: $\nu_{as} = 921$, $\nu_s = 788$ und $\delta_s = 316 \text{ cm}^{-1}$. Somit dürften $\delta_s(\text{CS}_2)$ -Schwingungen von Komplexen des Typs (VIII), (XIII) und (XIV) (vgl. Schema 5) im Absorptionsbereich von $300 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ zu suchen sein; allerdings absorbieren hier auch $\nu(\text{MS})$ - und $\nu(\text{MCl})$ -Schwingungen!

Eine weitere Modellrechnung (GVFF) sollte die durch Kopplungseffekte bedingte Abhängigkeit der Schwingungsfrequenzen einer isolierten CS_2 -Einheit vom Bindungswinkel α aufzeigen, wobei die F- und G-Matrix von $[\text{FpC}(\text{SFp})_2]\text{BF}_4$ zugrundegelegt wurde. Der Kurvenverlauf der ν_{as} - und ν_s -Frequenzen in Abb. 4 macht die in Tab. 22 aufgeführten $\Delta\nu(\text{CS})$ -Werte nun verständlich. Bekanntlich sind Kopplungen in einem dreiatomigen Molekül besonders stark, wenn das mittlere Atom die geringste Masse besitzt. Das Ausmaß der Kopplungen hängt ebenso wesentlich von den jeweiligen geometrischen Verhältnissen ab. So ist sie bei $\alpha = 180^\circ$ maximal und erreicht um ca. $\alpha = 90^\circ$ ein Minimum. Die Kopplung zwischen ν_s

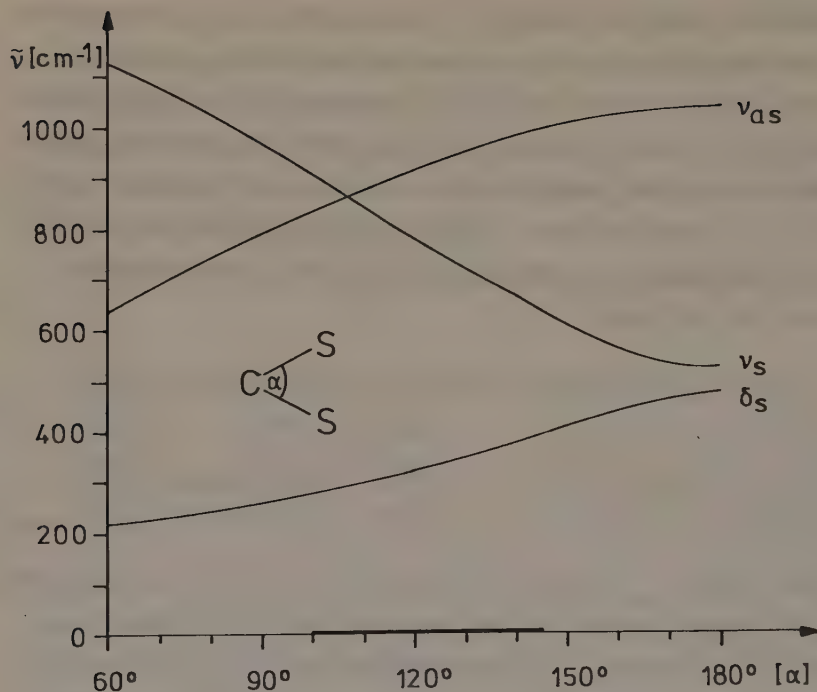


Abb. 4: Frequenzgang eines CS_2 -Vibrators in Abhängigkeit vom Bindungswinkel α

und δ_s führt weiterhin dazu, daß deren Frequenzen auseinander-rücken und die Kurven für ν_s und ν_{as} sich bei $\alpha > 90^\circ$ schneiden¹⁸³⁾.

Inwieweit das Modell des isolierten CS_2 -Vibrators mit der realen CS_2 -Einheit in Komplexen ($100^\circ \leq \alpha \leq 145^\circ$) übereinstimmt, läßt sich nur mit Hilfe von Normalkoordinatenanalysen klären, was allerdings die Zuordnung aller Schwingungsfrequenzen voraussetzt. Sicher ist es eine brauchbare Näherung, zumal wenn CS_2 als Brücke zwischen schweren Metallatomen fungiert, die quasi wie eine "starre Wand" wirken.

II. Reaktionen ausgewählter Übergangsmetallkomplexe mit den Heteroallenen $O=C=X$ ($X = O, S$) und $RN=C=X$ ($X = O, S, NR, CR_2$)

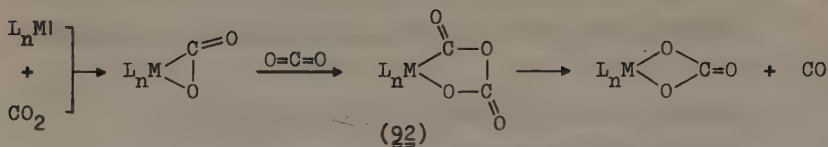
II.1. Versuche zur Darstellung von Carbondioxid- und Carbonylsulfid-Komplexen

Für die Entwicklung einer C_1 -Chemie, die gegenwärtig überwiegend auf Erdölbasis beruht, bietet sich als attraktive Alternative zu CO Carbondioxid an. Seine gezielte Nutzung setzt die Kenntnis von Übergangsmetall/ CO_2 -Wechselwirkungen voraus.

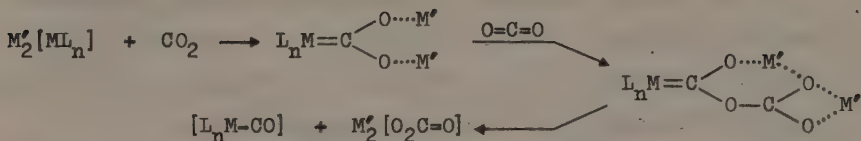
Trotz der mehrfachen Funktionalität von CO_2 steht seine Koordinationschemie erst am Anfang. Am besten untersucht sind Insertionen von CO_2 in $M-H$ -, $M-C$ -, $M-O$ - und $M-N$ -Bindungen ^{7,184-190}), wobei sogar reversible Gas/Feststoffreaktionen beschrieben wurden ^{191,192}). Als Primärschritt für eine stöchiometrische oder katalytische Aktivierung wird die Fixierung von intaktem Kohlenstoffdioxid an niederwertige Metallkomplexe angenommen und z.B. in den röntgenstrukturanalytisch gesicherten Komplexen $[Ni(\eta^2-CO_2)(PCy_3)_2]$ ¹⁹³), $[Nb(C_5H_4Me)_2(CH_2SiMe_3)(\eta^2-CO_2)]$ ¹⁹⁴) und $[K[Co(pr-salen)CO_2(THF)]]_n$ ¹⁷) auch vorgefunden. Eine solche direkte CO_2 -Addition gehen offenbar nur wenige basische Metallkomponenten ein; dies legen insbesondere aktuelle Untersuchungen in flüssigem Carbondioxid nahe ¹⁹⁵). Zahlreiche in der Literatur berichtete CO_2/ML_n -Reaktionen sind demnach vielmehr auf die Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren bzw. Luftsauerstoff zurückzuführen ^{7,184,195}).

Besonders häufig ist die reduktive Disproportionierung von koordiniertem CO_2 zu beobachten, für die folgende Reaktionswege vorgeschlagen werden ^{153,196,197}):

(Gl. 43)

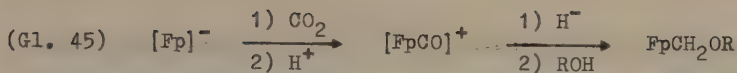


(Gl. 44)



Die Formulierung des "Kopf-Schwanz"-Dimerisierungsprodukts (92) wird u.a. durch die Kristallstruktur von $[(\text{PMe}_3)_3\text{ClIr}(\overline{\text{OC}(\text{=O})\text{OC}=\text{O})}]$ gestützt¹⁹⁸⁾. Ein entsprechendes "Kopf-Kopf"-Dimeres (Oxalat), das einen Zugang zur C_2 -Chemie eröffnen könnte, wurde im Reaktionssystem $\{\text{L}_n\text{M}/\text{CO}_2\}$ bislang nicht beobachtet.

Kürzlich wurden auch mehrkernige CO_2 -Komplexe vorgestellt, die analog zur "Basenreaktion" von Metallcarbonylen aus $[\text{L}_n\text{M}-\text{O}]^-$ und $[\text{L}_m\text{M}-\text{CO}]$ aufgebaut worden waren^{199,200)}. In formaler Umkehrung dazu können Metalle mit hoher Sauerstoff-Affinität auf CO_2 deoxygenierend wirken¹⁵³⁾. Technisch gesehen interessanter ist die Hydrogenierung von Carbondioxid, die heterogen geführt milder und selektiver Methanol ergibt als $\{\text{CO}/\text{H}_2/\text{Metall}\}$ ²⁰¹⁾. Ein Beispiel homogener CO_2 -Reduktion stellt die Reaktionsabfolge Gl. 45 dar²⁰²⁾. Die Addition von CO_2 an das supernukleophile Fp^- -Anion wurde bereits im Arbeitskreis studiert. Dem primären CO_2 -Addukt kommt dem IR-Spektrum nach vermutlich die Struktur $[\text{Cp}(\text{OC})\overline{\text{FeC}(\text{=O})\text{OC}=\text{O}}]^-$ zu⁸⁷⁾.



Leitet man CO_2 in eine benzolische Lösung von $[Pt(\eta^2-C_2H_4)(PPh_3)_2]$ ein, so bildet sich allmählich ein heller Niederschlag, der als $[Pt(O_2C=O)(PPh_3)_2]$ identifiziert wurde $[IR(KBr; cm^{-1}): 1680 \text{ st}, 1185 \text{ m u. } 980 \text{ m } \nu(CO); 812 \text{ m } \pi(CO_2)]$. Nach Abfiltrieren ist aus der Restlösung hauptsächlich ein oranger Phosphanplatin-Cluster isolierbar. Wenn auch dieses Reaktionsgeschehen gemäß Gl. 43 deutbar erscheint, ist nicht mit Sicherheit auszuschließen, daß die Carbonatbildung hier durch kleinste Spuren von O_2 induziert wird.

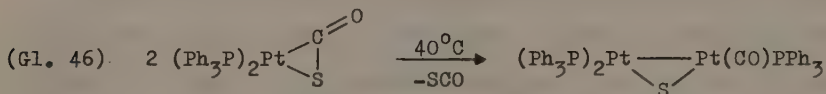
Eine etherische Lösung von $[Pt(PPh_3)_3]$ nimmt zwar CO_2 auf, zeigt aber keinerlei chemische Reaktion. Erst bei Zusatz von Aluminiumtrichlorid erfolgt eine deutliche Farbaufhellung der anfangs gelblichen Lösung. Das Festkörper-IR-Spektrum des farblosen Produktes zeigt neben PPh_3 -Banden eine mittelstarke Absorption bei 2080 cm^{-1} , die sich als $\nu(CO)$ -Schwingungsbande deuten läßt. Zugabe von wenig Wasser führt schließlich zur Bildung von $[PtCl(H)(PPh_3)_2]$ *).

Ein weiterer Versuch galt dem asymmetrischen Heteroallen Carbonylsulfid. Hierzu wurde eine THF-Lösung von $Na[Fp]$ bei $-50^\circ C$ in SCO -Atmosphäre längere Zeit gerührt. Da spektroskopisch kein Umsatz erkennbar war, wurde erneut SCO eingeleitet und die Reaktionslösung dann mit Methyljodid versetzt. Als Produkte waren lediglich $FpMe$, Fp_2 und eine geringe Menge $[FpCO]^+$ festzustellen.

Carbonylsulfid konnte intakt bislang nur an wenige Übergangs-

*) Vgl.: $[Cp(diphos)Fe-MgBr] + CO_2 \rightarrow [Cp(diphos)FeCO]^+ + \dots$ ²⁰³⁾;
 $[PtCl(CO)(PR_3)_2]^+ + H_2O \rightarrow [PtCl(H)(PR_3)_2] + H^+ + CO_2$ ⁸⁰⁾.

metallfragmente fixiert werden ^{5,204-207}). Die Chemie der SCO-Komplexe wird von Reaktionen mit C-S-Bindungsspaltung dominiert (vgl. Gl. 46) ^{47,208,209}; überschüssiges SCO löst zudem weitaus häufiger als CS₂ in {L_nM/CS₂}-Systemen reduktive Disproportionierung aus ^{207,210,211}).

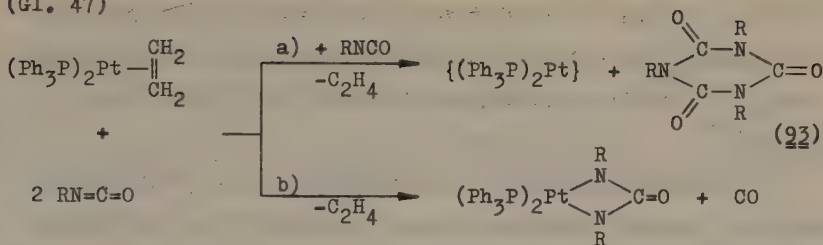


II.2. Umsetzungen von Platinverbindungen mit PhN=C=X (X = O, S) und RN=C=NR (R = Ph, Cy)

Die Wechselwirkung organischer Isocyanate mit Übergangsmetallkomplexen führt häufig zur Polymerisation ²¹²), Deoxygenierung oder Decarbonylierung ^{87,213-215}) des Heteroallens. Nur in wenigen Fällen gelang die Isolierung von Verbindungen mit π -gebundenem RNCO-Liganden ²¹⁶⁻²¹⁹). Als Kriterium für das Vorliegen des $\eta^2(C,N)$ -Typs [$\eta^2(C,O)$ -Typs] kann eine mittelstarke IR-Absorption im Bereich 1750-1850 cm⁻¹ [1600-1700 cm⁻¹] gewertet werden.

Eine 1:1 -Umsetzung von [Pt(η^2 -C₂H₄)(PPh₃)₂] mit Phenylisocyanat in Benzol ergab keinen sicheren Hinweis auf eine Koordination von PhNCO an das {(Ph₃P)₂Pt}-Fragment. Wird das Heteroallen allerdings im Überschuß eingesetzt, bildet sich nahezu quantitativ das Triazin-trion (93, R=Ph) (Gl. 47a). Bei der analogen Reaktion mit Tosylisocyanat (R = p-MeC₆H₄SO₂) findet dagegen eine am Metall templatartig erfolgende Disproportionierung des Heteroallens zu Kohlenstoffmonoxid und deprotoniertem Harnstoff statt (Gl. 47b) ^{220,221}).

(Gl. 47)



Richards und Rouschias ²¹⁹⁾ erhielten durch Einwirkung von Base auf einen Rheniumcarbamoyl-Komplex die erste $\eta^2(\text{C},\text{N})$ -Isocyanat-Verbindung überhaupt. Diese Reaktion ließ sich jedoch nicht auf $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt}-\text{C}(=\text{O})\text{NHMe}]$ übertragen. Ebenso wenig bildet dieser Platinkomplex in Gegenwart äquimolarer Mengen von Base und $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{BF}_4]_2$ den erwünschten isocyanatverbrückten Zweikernkomplex $[(\mu_2\text{-}\eta^2(\text{C},\text{N})\text{-OCNMe})\{\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_2\}_2]$.

Der Komplex $[\text{Pt}(\eta^2\text{-SCNPh})(\text{PPh}_3)_2]$ (94) sowie seine "Umlagerungsprodukte" $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}=\text{NPh})(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}=\text{NPh})(\text{CNPh})(\text{PPh}_3)]$ sind schon längere Zeit bekannt ^{5,222)}. Zum Studium der noch unbekannten Reaktivität von (94) gegenüber Elektrophilen wurde es mit HgCl_2 in CH_2Cl_2 umgesetzt. Im Gegensatz zur analogen Reaktion mit $[\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (s. Kap. I.4.3) findet hier überraschenderweise kein Redoxprozeß statt, sondern es erfolgt lediglich Adduktbildung. Auch aus der Umsetzung von (94) mit dem elektrophilen $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{BF}_4]_2$ resultiert kein Komplex mit dem Strukturelement $\text{Pt}-\text{C} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \text{Pt}$. Eine IR-Bande bei 2190 cm^{-1} , wie sie auch bei längerem Erhitzen von (94) in Dichlormethan auftritt, deutet auf das Vorliegen einer Isocyanidplatin(II)-Spezies hin. Deren Bildung ist ebenso bei der Reaktion von (94) mit Methyl-

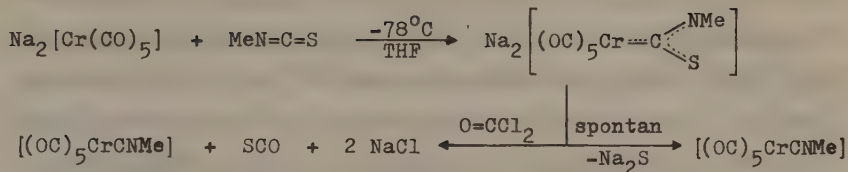
iodid zu beobachten; daneben fällt hauptsächlich $[\text{Ph}_3\text{PMe}]\text{I}$ an. Erwähnenswert ist, das die analoge Umsetzung mit $[\text{Pt}(\eta^2\text{-SeCNR})\text{-}(\text{PPh}_3)_2]$ unter Eliminierung von Me_2Se zu $[\text{Pt}(\text{I})_2(\text{CNR})(\text{PPh}_3)]$ führt ²²³).

Bei Verwendung starker Alkylierungsmittel wie $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ oder $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$ konnte in geringer Menge farbloses $[\text{Pt}(\eta^2\text{-SCN(R)Ph})\text{-}(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$ ($\text{R} = \text{Et}$, $\text{X} = \text{BF}_4$ (95a); $\text{R} = \text{Me}$, $\text{X} = \text{SO}_3\text{CF}_3$ (95b)) isoliert werden. Diese im Festzustand stabilen, jedoch in Lösung sehr zersetzlichen Salze zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) neben Ph-Resonanzen ein Triplett bei $\delta = 1.3$ ppm und ein Quartett bei $\delta = 3.5$ ppm (95a) bzw. ein Singulett bei $\delta = 2.9$ ppm (95b). Die Addition von Et^+ (Me^+) an das exo-Stickstoffatom bedingt zudem eine Frequenzerniedrigung der $\nu(\text{CN})$ -Schwingung von 1650 auf 1555 (1560) cm^{-1} , was auch Roper et al. ²²⁴) an analogen Osmiumkomplexen beobachteten.

Die 1:1 -Umsetzung von (94) mit $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{nor}]$ bei Raumtemperatur ergibt ein gelbbraunes Substanzgemisch, das sich durch Chromatographieren an Florisil/ CH_2Cl_2 -Aceton teilweise auftrennen ließ; als Hauptprodukte wurden die Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CNPh}]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CNPh})_2]$ und $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C=NPh})(\text{PPh}_3)_2]$ ermittelt. Wie bereits Manuel ²¹³) gezeigt hat führt Erhitzen von PhNCS mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Ethylcyclohexan sogar zur "Tricarbonylstufe" $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CNPh})_3]$. Daß die Desulfurierung von komplexgebundenem Isothiocyanat auch unter sehr milden Bedingungen ablaufen kann, haben kürzlich Fehlhammer und Mayr ⁷¹) demonstriert (Gl. 48).

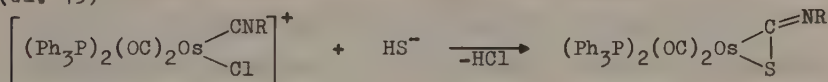
$\eta^1(\text{C})$ -koordinierte Isothiocyanat-Metallverbindungen wurden bereits als Zwischenstufe der Reaktion von $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ mit überschüssigem MeNCS postuliert ²²⁵). Daneben sind aber auch Isothio-

(Gl. 48)

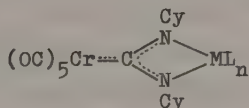


cyanatkomplexe null- und höherwertiger Metalle beschrieben, in denen RNCS als $\eta^1(\text{S})$ -²²⁶⁾ oder $\eta^2(\text{C},\text{S})$ -Ligand ^{5,47,216,227)} fungiert. Auch für die Umkehrung der Desulfurierung von metallgebundenem Isothiocyanat gibt es Beispiele ^{224,228)}, z.B. :

(Gl. 49)



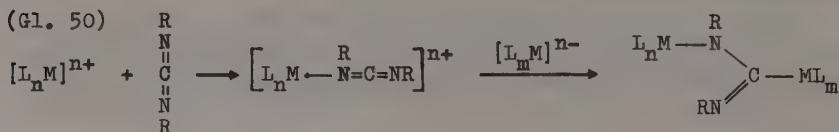
In unserem Arbeitskreis wurde die Addition von Carbodiimiden an hochnukleophile Carbonylmetallate untersucht. Diese Addukte lassen sich zum einen zu Diaminocarbenkomplexen protonieren, zum anderen führt ihre Spaltung mit Phosgen glatt zu Isocyanidverbindungen ⁷⁰⁾. Versuche, mit dem stabilen gelben Komplex $\text{Na}_2[(\text{OC})_5\text{CrC}(\text{NCy})_2]$ ⁸⁷⁾ und elektropositiven Metallkomponenten die ersten Carbodiimid-verbrückten Zweikernkomplexe der Art



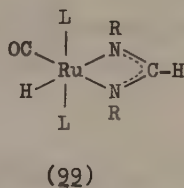
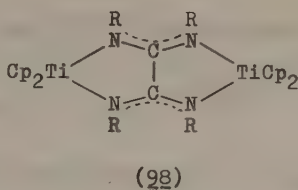
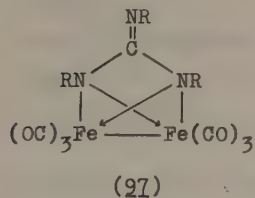
aufzubauen, verliefen bislang negativ.

Die Lewis-Acidität am zentralen C-Atom von Carbodiimiden ist deutlich weniger ausgeprägt als bei anderen Heteroallenen. So

überrascht nicht, daß stabile Komplexe mit $\eta^2(\text{C},\text{N})$ -koordiniertem Carbodiimid selten sind ^{216,217,229}). Auch bei der Umsetzung von $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ mit $\text{PhN}=\text{C}=\text{NPh}$ kommt es nach dem IR-Spektrum $[1680 \text{ cm}^{-1} \text{ } \nu(\text{C}=\text{N})]$ nur in geringem Ausmaß zu einer Adduktbildung, so daß sich keine definierte Verbindung isolieren ließ. Dagegen konnte der Lewis-Base-Charakter von Carbodiimid gegenüber elektropositivem Metall genutzt werden. So vermag $\text{CyN}=\text{C}=\text{NCy}$ die Chlorobrücken in $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{BF}_4]_2$ zu spalten, wobei sich $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt} \leftarrow \text{N}(\text{Cy})=\text{C}=\text{NCy}]\text{BF}_4$ (96) bildet. Dieser Vorgang macht sich im IR-Spektrum durch einen geringen Koordinationsshift bemerkbar $[\nu(\text{NCN})_{\text{koord.}} - \nu(\text{NCN})_{\text{frei}} = + 16 \text{ cm}^{-1} \text{ (in } \text{CH}_2\text{Cl}_2\text{)}]$. Beim Versuch, (96) aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umzukristallisieren, wurden die Ausgangsverbindungen zurückgebildet; in Gegenwart eines geringen Überschusses an Heteroallen läßt sich (96) allerdings in Form farbloser Kristalle erhalten. Setzt man seine Lösungen längere Zeit der (feuchten) Laborluft aus, kristallisiert allmählich der disubstituierte Harnstoff $(\text{CyNH})_2\text{C}=\text{O}$ aus. In diesem Zusammenhang ist eine Arbeit von Bycroft und Cotton ²³⁰) erwähnenswert, in der erstmals Palladium(II)-unterstützte 1,2-Additionen von Methanol an Carbodiimiden vorgestellt werden. Analog sollten sich auch basische Metalle an (kationische) $\sigma\text{-N}$ -Carbodiimidkomplexe wie z.B. (96) zu $\mu\text{-RNCNR}$ -Verbindungen nukleophil addieren. Die vorgeschlagene Kombination {Lewis-acides Metall/Heteroallen/Metallbase} (Gl. 50) entspricht einer Variante des allgemeinen Synthesepinzips (Gl. 6, S.11).

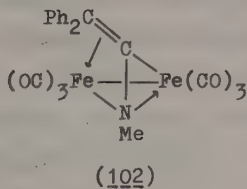
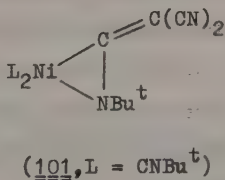
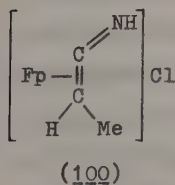


Weitere interessante Reaktionen der metallorganischen Carbodiimid-Chemie sind die Disproportionierung zu Dehydroguanidin-Komplexen wie z.B. (97)²³¹, die reduktive C-C-Kupplung (vgl. (98))²³² sowie die Insertion von $RN=C=NR$ in die Metall-Wasserstoff-Bindung von Hydridokomplexen zu Formaminato-Verbindungen wie z.B. (99), $L = PPh_3$)²³³.



II.3. Der Keteniminkomplex $[Pt(\eta^2-Ph_2C=C=NPh)(PPh_3)_2]$

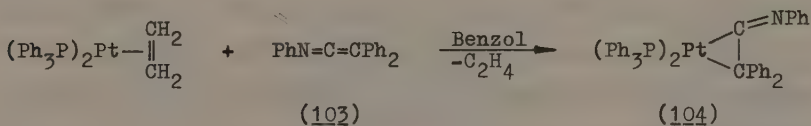
Obwohl die Stoffklasse der Ketenimine $R_2C=C=NR'$, die als Bindeglied zwischen Heteroallenen und reinen Allenen betrachtet werden kann, schon seit dem Jahre 1919 bekannt ist²³⁴, ist ihre komplexchemische Seite noch relativ wenig untersucht. Darstellungsmethoden für Keteniminkomplexe sind die Protonierung (100)²³⁵ und Alkylierung²³⁶ von α -Cyanoalkylverbindungen, die Umsetzung von Isocyaniden mit Carbenkomplexen²³⁷ oder von Isocyanidkomplexen mit Diazoalkanen (101)²³⁸. Ein weiterer noch wenig genutzter Zugang



besteht in der Umsetzung von freien Ketenimininen mit geeigneten Metallverbindungen wie z.B. $[\text{CoCp}(\text{CO})_2]$ ²³⁹⁾ und $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ (102) ²⁴⁰⁾.

Auch an das Bis(triphenylphosphan)platin-Fragment läßt sich Ketenimin fixieren:

(Gl. 51)



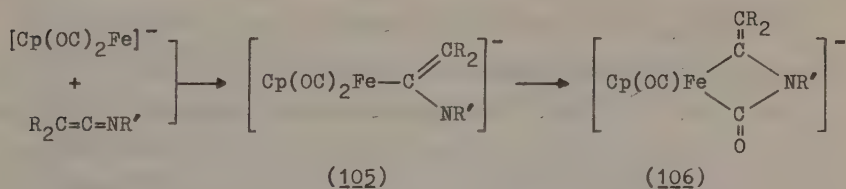
Für die vorgeschlagene $\eta^2(\text{C},\text{C})$ -Koordinationsweise von Diphenyl-N-phenylimin in (104) spricht, daß von Platin(0) zwar stabile Allenkomplexe ²⁴¹⁾, jedoch keine definierten Carbodiimid-Addukte bekannt sind. Im IR-Spektrum dieser gelben Verbindung tritt zudem eine mittelstarke $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande bei 1672 cm^{-1} auf [(103): 1995 sst $\nu(\text{NCC})$]. Das ^{31}P -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 ; $T = 39^\circ\text{C}$) zeigt erwartungsgemäß zwei PPh_3 -Resonanzen bei $\delta = 30.6$ und 25.7 ppm ; bei längerer Meßdauer tritt offenbar infolge von Zersetzung ein weiteres ^{31}P -Signal bei $\delta = 27.2 \text{ ppm}$ auf.

Die Protonierung von (104) mit etherischer HBF_4 ergibt ein (bislang nicht weiter charakterisiertes) dunkelgelbes Produkt, das u.a. mittelstarke IR-Absorptionen bei $3220 [\nu(\text{NH})]$ und $1545 [\nu(\text{C}=\text{N})] \text{ cm}^{-1}$ aufweist. Während $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{BF}_4]_2$ mit freiem (103) nicht reagiert, scheint seine Umsetzung mit (104) zu einer Spezies mit exo-N-koordiniertem $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt}\}$ -Rest zu führen $[\text{IR}(\text{KBr}; \text{cm}^{-1}): 1530 \text{ m } \nu(\text{C}=\text{N})]$. Wenn auch eine endgültige Klärung hier noch aussteht, wäre ein derartiger Befund aufgrund der in (104) vorliegenden Ladungspolarisation durchaus plausibel.

II.4. Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Cp}(\text{OC})\text{FeC}(\text{OEt})\text{N}(\text{Me})\text{C}=\text{CPh}_2]$

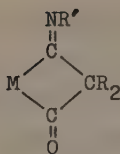
Gegenüber supernukleophilen Metallcarbonylanionen betätigen sich Ketenimine, die in Kontakt mit weniger elektronenreichen Metallen durchaus Donoreigenschaften entfalten, nur mehr als Elektronenpaar-Akzeptoren^{*)}. Wie Untersuchungen im Arbeitskreis ergaben, bildet Fp^- mit $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}'$ Primäraddukte mit $\eta^1(\text{C})$ -koordiniertem Ketenimin (105, $\text{R} = \text{COOMe}$) und Sekundärprodukte mit Ferraazetidin-Struktur (106) (Gl. 52), die mit voluminösen Kationen auch isoliert werden können⁷⁴).

(Gl. 52)

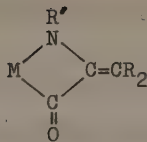


Diese lassen sich mit Protonensäuren unter Ringöffnung in C-protonierte Iminoacylkomplexe überführen, deren weitere Protonierung schließlich zu entsprechenden kationischen Aminocarbenkomplexen führt. Dagegen bleibt die 1-Ferra-3-azetidin-Struktur bei O-Benzoylierung und O-Alkylierung von (106) erhalten. Um den Chelatkomplextyp (106) endgültig zu beweisen und andere denkbare $[2 + 2]$ -Cycloaddukte wie (107a-c) auszuschließen, wurde die Röntgenstrukturanalyse des O-Ethylierungsproduktes von (106, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{Me}$) durchgeführt.

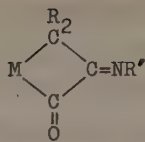
*) Eine Ausnahme dazu stellt die Reaktion von $\text{Na}[\text{Fp}]$ mit $(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}=\text{NPh}$ zu $[\text{FpC}(\text{F})=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{C}(\text{=NPh})\text{Fp}]$ dar; l.c. 242).



(a)



(b)



(c)

(107)

Experimentelles:

Für röntgenographische Zwecke geeignete Einkristalle von $[\text{Cp}(\text{OC})\text{FeC}(\text{OEt})\text{N}(\text{Me})\text{C}=\text{CPh}_2]$ (108) konnten durch Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Pentan}$ erhalten werden. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3/\text{n-Pentan}$) bestimmt *).

Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben orthorhombische Symmetrie und die Auslöschungsbedingungen $\text{Ok}l: k = 2n+1, h0l: l = 2n+1, hk0: h = 2n+1$. Die Gitterkonstanten wurden aus Ausgleichsrechnung für 25 auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer zentrierten Reflexen ermittelt; sie sind zusammen mit anderen Kristalldaten in Tab. 24 aufgeführt. Die Intensitätswerte der gemessenen Reflexe wurden nach Lorentz- und Polarisationskorrektur²⁴³⁾, jedoch ohne Absorptions- und Extinktionskorrektur in Strukturformeln umgerechnet. Nach Mittelung (der symmetrieäquivalenten Reflexe) wurde auf der Basis von 1986 unabhängigen Strukturformeln aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese die Lage des Eisenatoms ermittelt und anschließend verfeinert. Alle übrigen Nichtwasserstoffatome konnten durch sukzessive Fourier-Synthesen lokalisiert werden. Die Verfeinerung sämtlicher Orts- und Temperaturparameter (isotrop) nach der Methode der kleinsten

*) Für die Überlassung von Einkristallen danke ich
Herrn Dipl.Chem. P. Hirschmann.

Tab. 24: Kristallographische Daten von (108)

Formel (Molekülmasse)	$\text{FeO}_2\text{NC}_{24}\text{H}_{23}$ (413.3)
Habitus	bronzefarbene Blättchen
Abmessungen	0.44 x 0.14 x 0.13 mm
Raumgruppe, Kristallsystem	Pbca (Nr. 61), orthorhomb.
Gitterkonstanten	$a = 9.704(2)$, $b = 16.199(4)$, $c = 26.384(5)$ Å
Zellvolumen	$V = 4147.4$ Å ³
Moleküle/Zelle	$z = 8$
Dichte	$\rho_{\text{exp}} = 1.30(2)$, $\rho_{\text{ber}} = 1.324$ g/cm ³
Absorptionskoeffizient	$\mu_{\text{L}}(\text{Ag-K}\alpha) = 3.89$ cm ⁻¹
Strahlung	Ag-K α : $\lambda = 0.5596$ Å
Meßtemperatur	$T = 20^\circ\text{C}$
Meßbereich	$3^\circ \leq \vartheta \leq 18^\circ$
Meßgeschwindigkeit	0.15°/sec
Reflexbreitenkorrektur	$\Delta\omega(\vartheta) = (1.0 + 0.2 \tan\vartheta)^\circ$
Anzahl der vermessenen Reflexe	6602
davon unabhängig (Gütefaktor)	2705 ($r = 0.0606$)
davon beobachtet [Kriterium]	1986 [$I \geq 1.5 \sigma(I)$]
Parameter (verfeinert)	256
Reflexe/Parameter	ca. 7.8
F(000)	1728
R-Wert (R_w) ^a	7.73% (6.02%)
Wichtungsschema	$w = 1/(\sigma^2(F_o) + 10^{-6} \cdot F_o^2)$

^a Definitionen siehe Einleitung Kap. IV.

Tab. 25: Atomparameter (mit Standardabweichungen) ^a

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁ ^b	U ₂₂	U ₃₃
				U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Fe	2615(1)	614(1)	1618(0)	528 -33	518 45	395 68
C1	3763(6)	1407(4)	1723(2)	563 17	739 66	383 -3
O1	4507(5)	1949(3)	1798(2)	932 -405	949 -22	751 -69
C51	2170(7)	-606(4)	1855(2)	748 -131	571 113	641 128
C52	2840(7)	-182(5)	2244(2)	841 -168	840 -103	547 344
C53	2028(8)	491(5)	2380(2)	1169 -209	814 186	501 28
C54	876(7)	504(5)	2074(3)	800 69	704 505	877 310
C55	944(7)	-183(5)	1737(2)	584 -292	820 38	611 170
C5	3469(6)	342(4)	1001(2)	550 -7	342 42	580 11
O2	4504(4)	-99(3)	803(1)	663 143	692 77	571 53
C6	5453(7)	-478(4)	1166(3)	679 103	718 -39	707 146
C7	6699(8)	23(5)	1223(3)	884 33	1011 -25	761 102
N	2722(5)	762(3)	672(2)	496 28	531 46	378 52
C4	2965(6)	823(4)	119(2)	699 22	792 84	333 -29
C2	1786(6)	1167(4)	1016(2)	426 -68	473 57	374 -54
C3	772(6)	1674(3)	883(2)	466 -66	429 -2	474 12
C61	310(6)	1772(4)	345(2)	397 51	416 11	488 66
C62	-430(7)	1161(4)	106(2)	788 -229	686 -92	516 -15
C63	-864(7)	1235(5)	-394(2)	815 -174	796 -175	539 -79

Fortsetzung Tab. 25

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁ U ₁₂	U ₂₂ U ₁₃	U ₃₃ U ₂₃
G64	-558(8)	1940(5)	-661(3)	870 29	904 -146	583 128
G65	166(7)	2569(5)	-432(3)	761 91	754 61	637 233
G66	586(6)	2486(4)	71(2)	692 75	531 -63	598 31
G67	-47(6)	2131(3)	1268(2)	629 14	300 70	420 40
G68	552(6)	2442(4)	1707(2)	662 9	464 15	461 31
G69	-235(8)	2826(4)	2070(2)	851 -22	719 62	589 -64
G610	-1634(8)	2918(4)	2002(3)	893 -42	632 359	715 -135
G611	-2241(7)	2634(4)	1563(3)	640 -127	808 126	890 -111
G612	-1466(7)	2247(4)	1195(2)	565 -35	634 137	632 -109

Atom ^c	x/a	y/b	z/c	Atom ^c	x/a	y/b	z/c
H1	5030	-550	1500	H66	1120	2950	230
H2	5620	-1000	990	H68	1570	2350	1760
H3	7480	-220	1420	H69	220	3030	2390
H4	6350	530	1420	H610	-2200	3200	2270
H5	6990	190	880	H611	-3260	2710	1510
H6	2220	490	-40	H612	-1910	2030	880
H7	3880	620	20	H51	2500	-1100	1680
H8	2850	1410	40	H52	3730	-350	2400
H62	-650	630	300	H53	2250	900	2650
H63	-1380	770	-560	H54	120	920	2080
H64	-870	1990	-1020	H55	270	-330	1480
H65	390	3080	-620				

^a Sämtliche Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren.

^b Die Standardabweichungen betragen $5 \cdot 10^{-4}$ (Fe) bzw. $20\text{--}30 \cdot 10^{-4}$ (übrige Atome) Å²; Definition der Temperaturfaktoren s. Kap. IV.

^c $U_H = 635 \cdot 10^{-4}$ (H1-H8) bzw. $443 \cdot 10^{-4}$ (übrige H-Atome) Å².

Quadrate (Blockdiagonalmatrix-Verfahren) brachte den Übereinstimmungsfaktor auf $R = 0.10$; dieser ließ sich nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren auf $R = 0.087$ verbessern. Einer Differenzfouriersynthese in diesem Stadium konnte alle Wasserstoffpositionen entnommen werden. Diese wurden als feste Beiträge zur "Streukraft der Zelle" in die Endverfeinerung miteinbezogen, die schließlich gegen $R = 0.0773$ ($R_w = 0.0602$) konvergierte. Eine abschließende ΔF -Synthese ergab nur mehr Restelektronendichten von maximal $0.44 \text{ e/\AA}^3$ in der Nähe des Eisenatoms.

Alle Berechnungen wurden an einem TR 440 -Rechner unter Verwendung des Strukturbestimmungsprogrammsystems SHELX-76²⁴⁴⁾ durchgeführt. Hierbei fanden dispersionskorrigierte RHF-Streufaktoren der Neutralatome Verwendung²⁴⁵⁾. Abbildung 5, aus der die Bezifferung der Atome hervorgeht, sowie Abb. 6 sind mit Hilfe des ORTEP-Programms von Johnson²⁴⁶⁾ erstellt. Die entsprechenden Atomparameter sind in Tab. 25 zusammengestellt. Bindungsabstände und -winkel sind aus Tab. 26 ersichtlich.

Strukturbeschreibung und Diskussion:

Das aus Fp^- , $\text{MeN}=\text{C}=\text{NPh}_2$ und $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ synthetisierte (108) hat die postulierte 1-Ferra-azetidin-Struktur (Abb. 5). Dabei setzt sich der viergliedrige Metallacyclus aus den Baueinheiten eines α -metallierten Enamins und eines N,O-Carbens zusammen, die über das gemeinsame N-Atom verknüpft sind. Cp- und CO-Ligand vervollständigen die pseudotetraedrische Umgebung des Eisenatoms, das damit chiral ist. Interessanterweise ist dieser Strukturtyp in keinem der "isomeren" Produkte aus Carbonylmetallaten und α -Chlorenaminen bzw. Ketenimmoniumchloriden²⁴⁷⁾ oder Hydridokomplexen

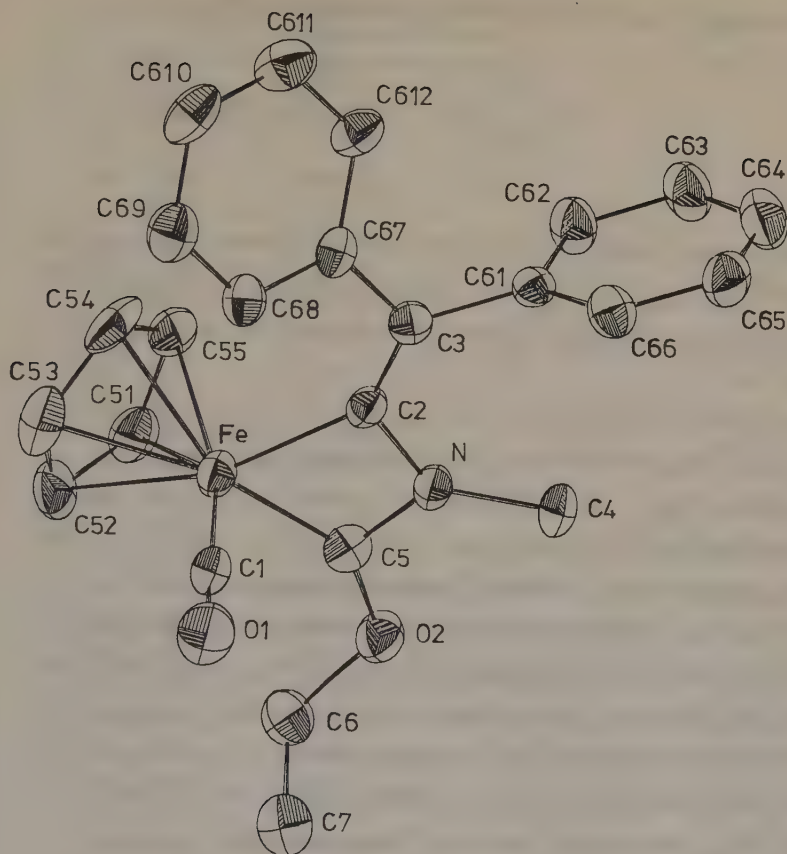
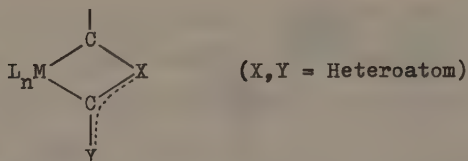


Abb. 5: Molekülstruktur von (108); die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

und Inaminen ²⁴⁸⁾ realisiert. Geeignetes Vergleichsmaterial liefern dagegen die Kristallstrukturen von $[\text{Fe}\{\text{C}(\text{NHMe})_n(\text{Me})\text{C}(\text{NHMe})\}(\text{CNMe})_4][\text{PF}_6]_2$ (109) ²⁴⁹⁾, $[\text{Fe}\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{SC}(\text{NMe}_2)\}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2][\text{PF}_6]$ (110) ²⁵⁰⁾ und $[\text{Os}\{\text{C}(\text{S})\text{SC}(\text{MeN-Tol}^p)\}\text{H}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (111) ²⁵¹⁾,

die mit (108) den carbenoiden Chelatvierring der Form



gemein haben. Symmetrisch substituiert hat dieser Ring C_{2v} -Symmetrie (109, 110), die auch in $[Cp(Me_3P)Co\{C(NMe)N(Me)C=S\}]$ ²⁵²) mit exocyclischen Imino- und Thiofunktionen noch annähernd erfüllt ist.

Befinden sich dagegen die beiden Ring-C-Atome in unterschiedlichen Bindungszuständen wie hier {Carben/Vinyl} (108) oder in Verbindung (111) {Carben/Thioketon}, kommt es zu einer starken asymmetrischen Verzerrung. Dies äußert sich vor allem in unverhältnismäßig kurzen Abständen um den Carbenkohlenstoff C5, der offenbar sein Elektronendefizit durch ausgedehnte π -Wechselwirkung mit allen drei Bindungspartnern zu decken sucht. Dabei konkurriert die Metallkomplexkomponente erfolgreich mit dem bekannt guten π -Donorvermögen des Aminsubstituenten und gibt somit zu einer sehr kurzen Fe-C(Carben)-Bindung Anlaß, die sich mit 1.877(6) Å am unteren Skalenende entsprechender Meßwerte bewegt ^{236,253-256}). Ein identischer Fe-C-Abstand wurde in $[Fe\{C(NMe_2)S\}(S_2CNMe_2)(CO)_2]$ ermittelt, bei dem die Eisen-Kohlenstoff-Bindung Teil eines dreigliedrigen Ringes ist ²⁵⁷). Auch der um 0.12 Å längere Fe-C(Vinyl)-Abstand ist mit seinen 1.993(5) Å noch immer deutlich kürzer als Fe-C- σ -Bindungen der Bindungsordnung eins *) und zeigt beste Übereinstimmung mit den Fe- σ -Vinyl-

*) ca. 2.1 Å; vgl. l.c. 258,259).

Tab. 26: Bindungsabstände [$\text{\AA}$] und Winkel [$^{\circ}$]
(mit Standardabweichungen)

Fe -C51	2.116(7)		
Fe -C52	2.106(7)		
Fe -C53	2.101(7)		
Fe -C54	2.080(7)		
Fe -C55	2.097(7)	Mittelwerte:	
Fe -C1	1.723(7)		
Fe -C2	1.993(5)	Fe -C(Cp)	2.100
Fe -C5	1.877(6)	C -C(Cp)	1.400
C1 -O1	1.155(8)	C -H(Cp)	0.990
C5 -O2	1.339(7)		
C5 -N	1.320(7)	C -C(Ph)	1.384
C6 -O2	1.463(8)	C -H(Ph)	1.005
C6 -C7	1.464(10)		
N -C4	1.482(7)		
N -C2	1.442(7)		
C2 -C3	1.329(8)		
C3 -C61	1.498(8)		
C3 -C67	1.487(8)	C5 -Fe-C1	91.7(3)
C51 -C52	1.395(10)	C2 -Fe-C1	93.1(3)
C52 -C53	1.391(11)	C2 -Fe-C5	66.0(2)
C53 -C54	1.380(10)	O1 -C1-Fe	178.4(6)
C54 -C55	1.427(10)	O2 -C5-Fe	142.6(5)
C55 -C51	1.408(10)	N -C5-Fe	101.9(4)
C61 -C62	1.376(9)	N -C5-O2	115.4(5)
C62 -C63	1.390(9)	C6 -O2-C5	116.1(5)
C63 -C64	1.376(11)	C7 -C6-O2	110.8(6)
C64 -C65	1.377(11)	C4 -N -C5	126.5(5)
C65 -C66	1.394(9)	C2 -N -C5	99.6(4)
C66 -C61	1.390(9)	C2 -N -C4	133.6(5)
C67 -C68	1.390(8)	N -C2-Fe	92.4(3)
C68 -C69	1.375(9)	C3 -C2-Fe	142.0(4)
C69 -C610	1.377(11)	C3 -C2-N	125.6(5)
C610-C611	1.380(10)	C61-C3-C2	122.5(5)
C611-C612	1.380(10)	C67-C3-C2	121.6(5)
C612-C67	1.402(9)	C67-C3-C61	115.7(5)

Tab. 27: Ausgewählte nichtbindende Kontakte [Å]

Intramolekular		Intermolekular ^a	
C5····C2	2.11	H6····H62 ^I	2.47
O2····N	2.25	H5····H6 ^{II}	2.59
O2····H7	2.45	O1····H611 ^{III}	2.61
N····C3	2.46	H51··H58 ^{IV}	2.66
Fe····N	2.51	H53··H4 ^V	2.67
C1····C5	2.59	H69··H610 ^{VI}	2.67
C61··H8	2.66	O1····H64 ^{VII}	2.70
C5····H7	2.66	H6····H63 ^I	2.71
H1····H51	2.66	H65··H612 ^{VII}	2.71
C68··H54	2.69	H3····H55 ^{III}	2.72
C1····C2	2.70	H55··H63 ^I	2.75
H1····H52	2.71	H51··H64 ^I	2.75
C2····H68	2.75	H2····H7 ^{II}	2.78
C2····H8	2.80	O2····H7 ^{II}	2.81
C66··H8	2.81	N····H63 ^I	2.82
C62··H6	2.82	O1····H69 ^{VI}	2.85
C67··H54	2.91	C54··H52 ^V	2.86
O1····H68	2.93	H52··C54 ^{VI}	2.86
C61··H6	2.96		
N····C61	2.98		

^a Die römischen Ziffern bezeichnen folgende symmetrieäquivalente Positionen: I: $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ II: $\bar{x}+1, \bar{y}, \bar{z}$ III: $x+1, y, z$ IV: $0.5-x, y, 0.5-z$ V: $x-0.5, y, 0.5-z$ VI: $0.5+x, y, 0.5-z$ VII: $0.5+x, 0.5-y, \bar{z}$.

Bindungslängen in $[\text{FpCH=CH-CH=CHFp}]$ ($1.987(5) \text{ \AA}$) und $[\text{FpC}=\text{C}(\text{Me})\text{S}(\text{O})\text{OCH}_2]$ ($1.996(8) \text{ \AA}$) ²⁶⁰) sowie in einer Reihe von zweikernigen σ/π -Vinyl-überbrückten Strukturen, z.B. vom Typ Ferrol ²⁶¹). Der C=C-Abstand liegt mit $1.329(8) \text{ \AA}$ völlig im Rahmen des üblichen; gleiches gilt für die "normalen" Abmessungen zum und im Carbonylliganden (Tab. 26). Die Vierringgeometrie in (108) wie in den Vergleichsstrukturen (109-111) erfordert erhebliche Abweichungen von den idealen sp^2 -Winkeln, die in -27.6° am Vinyl-C (108), -28.6° an $>\text{C}=\text{S}$ (111) und -29.5° an den C-Carbenatomen von (109) jeweils ihr Maximum erreichen. Mit 66° wird in (108) der kleinste Winkel am Metall (Fe) gemessen. Schließlich kommt die hohe Ringspannung auch in den sehr kurzen nichtbindenden Fe-N- und C2-C5-Abständen (Tab. 27) zum Ausdruck. Der Chelatring ist planar; keines der vier Ringatome weicht mehr als $0.015 \text{ \AA}$ aus der "besten Ebene" ab. Auch bei Hinzunahme der ringständigen Substituentenatome resultiert ein fast ebenes Gebilde, gegen das die Diphenylmethylen-Gruppierung (C67-C3-C61) um 12° und die COEt-Ebene (C5-O2-C6) um nur 8° verdrillt sind. Weitere Diederwinkel zwischen diesen Ebenen und den nahezu perfekt planaren aromatischen Ringen sind Tab. 28 zu entnehmen.

Die Elementarzelle enthält acht Moleküle (108), deren sämtliche Atome allgemeine Lagen besetzen. Abbildung 6 zeigt ihre Projektion auf die bc-Ebene. Die Kristallpackung wird ausschließlich von Van der Waals-Kontakten bestimmt, deren kürzeste in Tab. 27 aufgelistet sind.

Tab. 28: Abweichungen [$\text{\AA}$] der Atome von ausgewählten
"besten Ebenen" ^a des Moleküls

Ebene	Atom	Abweichung	Ebene	Atom	Abweichung
I	C51	-0.0076	II	C61	0.0098
	C52	0.0086		C62	-0.0044
	C53	-0.0062		C63	-0.0028
	C54	0.0015		C64	0.0044
	C55	0.0038		C65	0.0012
IV ^b	Fe	-0.0020	III	C66	-0.0082
	C5	0.0134		C67	-0.0152
	N	-0.0137		C68	0.0097
	C2	0.0113		C69	0.0028
V	C3, C61, C67	C610		-0.0097	
		C611		0.0038	
VI	C5, O2, C6	C612		0.0086	
VII	O2, C6, C7				

Gleichung der "besten Ebene" ^c							
I:	$0.4882x + 0.5606y - 0.6689z = -2.7884$						
II:	$0.8574x - 0.4091y - 0.3124z = -1.2098$						
III:	$0.1653x + 0.8802y - 0.4449z = 1.5577$						
IV:	$0.6323x + 0.7676y + 0.1047z = 2.8164$						
V:	$0.6050x + 0.7896y - 0.1022z = 2.3559$						
VI:	$0.5709x + 0.8207y - 0.0255z = 2.3165$						
VII:	$-0.4342x + 0.5083y + 0.7437z = -0.4032$						

Winkel zwischen Ebenen [^o]							
I/IV	48.0	II/III	94.6	II/IV	78.7	II/V	76.8
III/IV	42.8	III/V	32.8	IV/V	12.0	IV/VI	8.7
IV/VII	78.8	VI/VII	81.2				

^a Proportional Z_1 gewichtet. ^b C3: -0.0176, C4: 0.0587, O2: 0.0464 $\text{\AA}$ (rechnerisch nicht in der Ebenengleichung IV berücksichtigt); ^c x,y,z sind Koordinaten in Richtung der orthogonalen Achsen a,b,c .

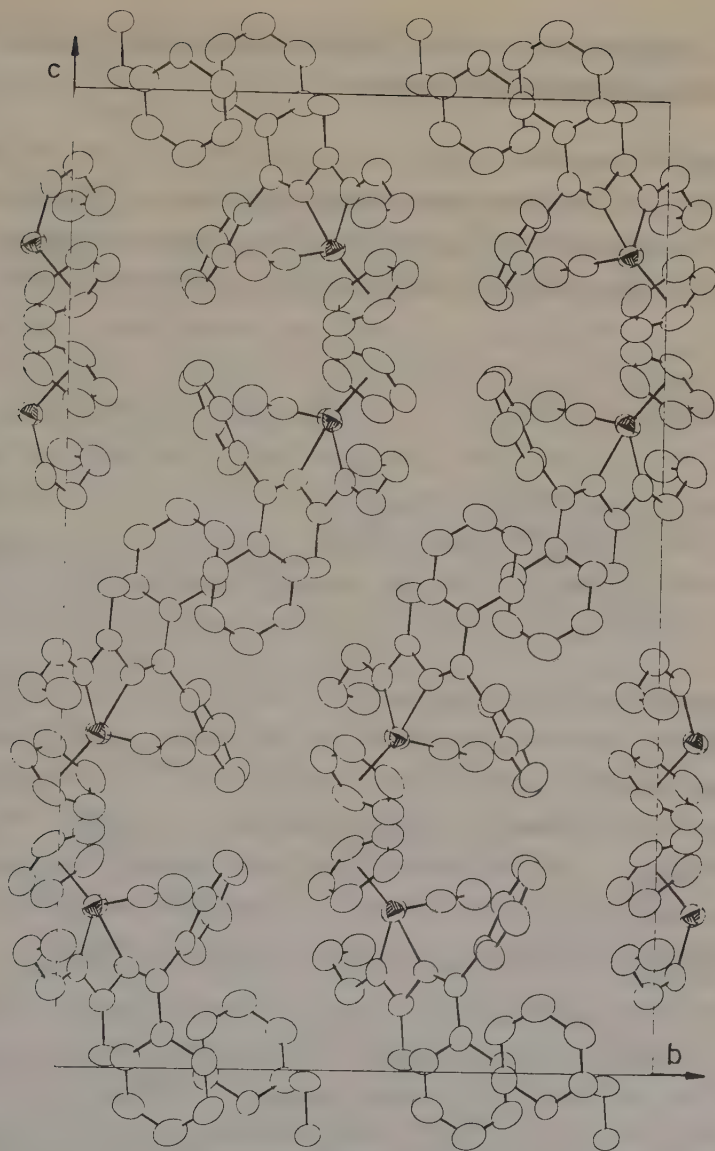
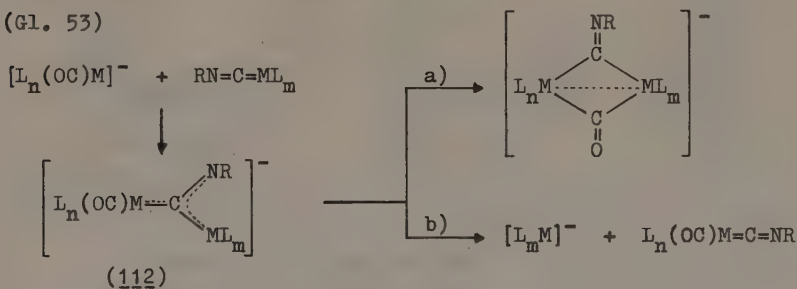


Abb. 6: Kristallstruktur von (108); Projektion auf die bc-Ebene.

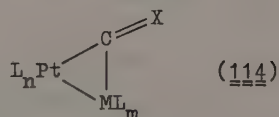
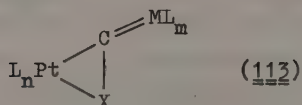
III. Reaktionen von $(\eta^2\text{-Ethylen})\text{bis}(\text{triphenylphosphan})\text{platin}$ mit Isocyanidchrom-Komplexen

Isocyanidkomplexe lassen sich als quasi-Heteroallene auffassen. So führt die Einwirkung von Carbonylmetallaten auf die Metalloheteroallengruppierung $L_nM=C=NR$ zu völlig analogen Addukten (112) (vgl. Gl. 48), die sich gemäß Gl. 53a,b stabilisieren können ⁸⁷⁾.

(Gl. 53)

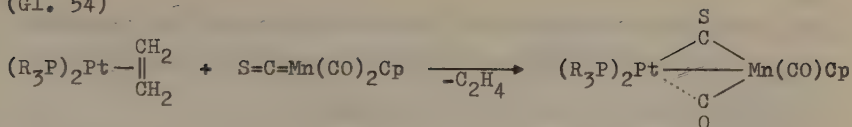


Diese Analogie sollte sich auch auf Reaktionen von Isocyanidkomplexen mit Platin(0) erstrecken, das mit Heteroallenen Verbindungen vom Typ $[L_nPt\{\eta^2-C(=X)Y\}]$ bildet ^{5,262-264}). Dementsprechend ist die Bildung von Zweikernkomplexen wie (113, $X = NR$) oder (114, $X = NR$) zu erwarten; bei funktionalisierten Isocyanidseitenketten muß allerdings auch mit Reaktionen (z.B. oxidative Addition) in diesem Teil des Moleküls gerechnet werden.



Verbindungen vom Typ (114) hatten kürzlich Stone et al. ²⁶⁵⁾ aus Platin(0)-Verbindungen und Fischerschen Carben- bzw. Carbinkom-

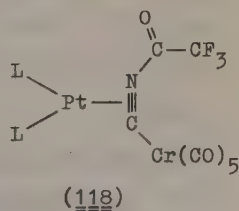
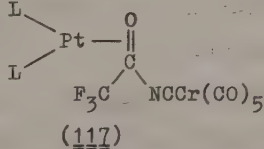
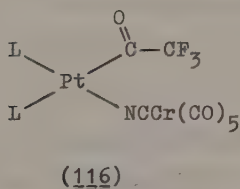
(Gl. 54)



plexen sowie Thiocarbonylkomplexen erhalten (z.B. Gl. 54).

Dagegen läßt sich $[Pt(\eta^2-C_2H_4)(PPh_3)_2]$ (115) mit $[Cr(CO)_5CNMe]$ (Benzol; $T = 20^\circ C$) nicht zur Reaktion bringen. Funktionelle Isocyanide an Pentacarbonylchrom reagieren jedoch glatt.

Gibt man zu einer benzolischen Lösung von (115) äquimolare Mengen von $[Cr(CO)_5CNC(O)CF_3]$, so ist eine sofortige Gasentwicklung festzustellen. Aus der Reaktionslösung lassen sich mit z.B. n-Hexan blaßgelbe Blättchen des cyanoverbrückten Zweikernkomplexes (116, $L = PPh_3$) ausfällen. Wie schon Maggin²⁶⁶) fand, ist die CN-COR - Bindung generell leicht spaltbar. Dies gilt in verstärktem Maße für Perhalogenoacylisocyano-Komplexe, die deshalb starke Acylierungsmittel darstellen²⁶⁷).

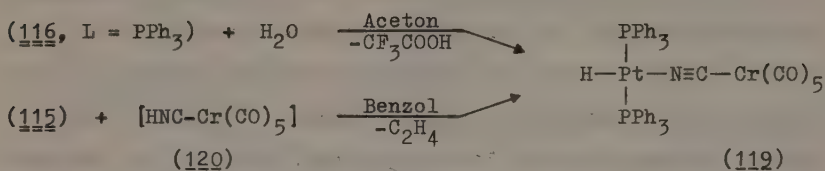


Die Bildung von (116, $L = PPh_3$) anstelle der η^2-C,O -Spezies (117), wie sie beispielsweise bei der Addition von Hexafluoracetone an Platin(0) auftreten kann^{117,268}), folgt u.a. aus dem IR-Spektrum (Tab. 29). $\nu(CN)$ -Frequenzen um 2120 cm^{-1} sind auch für andere $\mu-CN$ -Metallsysteme berichtet worden^{269,270}). Ihre Lage scheint zwar nicht allzu charakteristisch, jedoch kann damit wohl das Vorliegen des η^2-C,N -Komplexes (118) ausgeschlossen werden. Die

$\nu(\text{CO, acyl})$ -Frequenz erscheint gegenüber derjenigen des Ausgangskomplexes um ca. 60 cm^{-1} tiefer. Eine starke Absorption bei ca. 545 cm^{-1} deutet auf eine $\text{cis-P}_2\text{Pt}$ -Geometrie hin ¹²⁴).

Diese IR-Bande, wie auch die Absorptionen der F_3CCO -Gruppe verschwinden, wenn man (116, $\text{L} = \text{PPh}_3$) in wasserhaltigem Aceton rührt. Hierbei entsteht quantitativ die Hydridoverbindung (119), die ebenso aus $(\eta^2\text{-Ethylen})\text{bis}(\text{triphenylphosphan})\text{platin(0)}$ (115) und dem Isoblausäurekomplex (120) zugänglich ist:

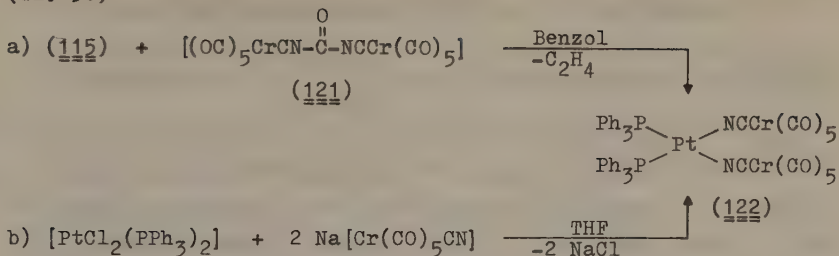
(Gl. 55)



Diese Reaktion stellt — formal gesehen — eine Insertion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}$: in die N-H-Bindung von (120) dar. Die Präsenz des Hydridoliganden geht klar aus IR- (Tab. 29) und ^1H -NMR-Spektrum $[(\text{CDCl}_3): \delta = -16.7 \text{ ppm}$ mit $^2\text{J}(\text{PH}) = 13.5 \text{ Hz}$; dazu $\delta = 7.4 \text{ ppm}$ (Ph)] hervor. Die trans-Anordnung der PPh_3 -Liganden in (119) ist u.a. ^{31}P -NMR-spektroskopisch $[(\text{CD}_2\text{Cl}_2): \delta = 26.0 \text{ ppm}$; $^1\text{J}(\text{Pt-P}) = 2960 \text{ Hz}]$ belegt.

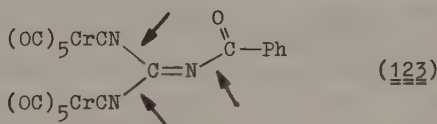
Oxidative Additionen von Acylverbindungen an Platin(0) sind gut untersucht ²⁷¹⁻²⁷³). Die bisher beschriebenen Acylplatinkomplexe sind nur bei relativ hohen Temperaturen ($\text{T} > 150^\circ\text{C}$) zu decarbonylieren ^{271,274}). So überrascht, daß bei der Reaktion von (115) mit dem Carbonyldiisocyanid-verbrückten Dichromkomplex (121) schon bei Raumtemperatur spontan CO eliminiert wird (Gl. 56a). Das hellgelbe Produkt (122), das sich auch einfacher gemäß Gl. 56b

(Gl. 56)



darstellen läßt, zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) erwartungsgemäß nur eine Resonanz ($\delta = 3.6$ ppm) mit entsprechenden ^{195}Pt -Satelliten [$^1\text{J}(\text{Pt}-\text{P}) = 3460$ Hz]. Daß es sich hier um die "cis-Form" handelt, macht eine starke IR-Bande bei 550 cm^{-1} deutlich ¹²⁴). Weitere charakteristischen IR-Daten sind in Tab. 29 aufgeführt.

Beim Zweikernkomplex (123) sind für das zu R_2C : isolobale $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}$: - Fragment ²⁶⁵) zwei verschiedene Insertionsmöglichkeiten denkbar:



Im IR-Spektrum des grauen Rohproduktes erscheinen deutlich ausgeprägt nur die typischen Absorptionen des Strukturelementes $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}-\overset{!}{\text{NCCr}}(\text{CO})_5]$ (vgl. Tab. 29). Beim Versuch, die Substanz durch Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ zu reinigen, bildete sich fast augenblicklich eine dunkelrote, zähe Masse. Eine solche offenbar metallinduzierte Polymerisation war auch im Reaktionssystem $\{(\underline{115})/[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNPPh}_3]\}$ zu beobachten.

Eine weitere Variante der Reaktion von Platin(0) mit funktionellen Isocyanidchrom-Komplexen trat bei der 1:1 -Umsetzung von

Tab. 29: IR-Daten [cm^{-1}] von $[\text{PtX}\{\text{NCCr}(\text{CO})_5\}(\text{PPh}_3)_2]$

Komplex X =	$\underline{\nu(\text{CN})}/\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{CrCO})$ $\underline{\nu(\text{CrC})}$	Sonstige
F_3CCO (<u>116</u>)	a) <u>2128</u> st 2059 st, 1987 m 1952 Sch, 1942 sst 1898 st	667 Sch 662 sst <u>450</u> m	1680 st $\nu(\text{C=O})$ 1237 m-st $\nu(\text{CF})$ 1141 m-st $\nu(\text{CF})$ 878 m $\delta(\text{CF}_3)$
	b) <u>2123</u> m-st 2052 st, 1978 Sch 1935 sst, 1910 m	660 st	1680 m $\nu(\text{C=O})$ 1145 m $\nu(\text{CF})$
H (<u>119</u>)	a) <u>2120</u> m-st 2052 m-st, 1982 m 1945 Sch, 1930 sst 1903 st	657 sst 652 Sch <u>455</u> m	2255 s $\nu(\text{PtH})$ 870 m $\delta(\text{PtH})$
	b) <u>2122</u> m 2053 m-st, 1980 Sch 1933 sst, 1907 m-st	655 st	
$\text{NCCr}(\text{CO})_5$ (<u>122</u>)	a) <u>2125</u> Sch, <u>2120</u> m 2060 m, 2055 Sch 1988 s, 1950 Sch 1935 sst, 1915 Sch	658 sst <u>450</u> m	
	b) <u>2123</u> m 2055 m, 1984 Sch 1943 sst, 1927 sst 1910 Sch	660 st	

a in KBr b in CH_2Cl_2

(115) mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_3]$ in Benzol auf. Das sich hierbei spontan abscheidende weiße Pulver enthält weder Stickstoff noch den Penta-carbonylchrom-Rest. Durch Vergleich (IR, Schmp.) mit einer authentischen Probe konnte es als $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ identifiziert werden. Der gelbe Rückstand ließ sich bislang nicht sicher charakterisieren.

IV. Röntgenstrukturanalysen ausgewählter Isocyanidkomplexe

Experimentelles, das die folgenden Kristallstrukturbestimmungen gemeinsam betrifft, ist hier einleitend zusammengefaßt.

Die Dichtebestimmung der Kristalle erfolgte pyknometrisch nach der Flotationsmethode. Das Kristallsystem, die Laue-Gruppe (Raumgruppe) sowie ungefähre Zellabmessungen wurden mit Hilfe von Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ermittelt. Genaue Gitterkonstanten wurden durch Ausgleichsrechnung von 25 auf dem automatischen Vierkreis-Diffraktometer Philips PW1100 zentrierten Reflexe bestimmt. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte im ω -Scanbetrieb mit graphitmonochromatisierter $\text{Ag-K}\alpha$ -Strahlung. Hierbei dienten drei periodisch gemessene Standardreflexe zur Überprüfung der Kristallstabilität und Primärintensität. Sämtliche Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung sind jeweils tabellarisch zusammengefaßt. Die Intensitätsdaten wurden den üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen ²⁴³⁾ unterworfen; eine Absorptions- oder Extinktionskorrektur wurde in keinem Fall vorgenommen.

Alle Berechnungen wurden an einem TR440-Rechner mit dem Strukturbestimmungsprogrammsystem SHELX-76 ²⁴⁴⁾ durchgeführt. Diesen liegen jeweils die Formfaktorwerte für Neutralatome sowie deren Korrekturen für die anomale Dispersion zugrunde ²⁴⁵⁾. Die angegebenen Übereinstimmungswerte sind folgendermaßen definiert:

$$R = \sum \Delta / \sum |F_o| \quad \text{mit } \Delta = |F_o| - |F_c|$$
$$R_w = \sum w^{1/2} \Delta / \sum w^{1/2} |F_o| \quad \text{mit } w = 1 / (\sigma(F_o) + g \cdot F_o^2)$$

Ein plausibler Startwert für den Faktor g wurde basierend auf einer Varianzanalyse (SHELX-76) ausgewählt und während der End-

verfeinerungen programmintern optimiert. Die tabellarisch angegebenen anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form

$$T = \exp [-2 \pi^2 (a^{*2} U_{11} h^2 + b^{*2} U_{22} k^2 + c^{*2} U_{33} l^2 + 2a^* b^* U_{12} h k + 2a^* c^* U_{13} h l + 2b^* c^* U_{23} k l)]$$

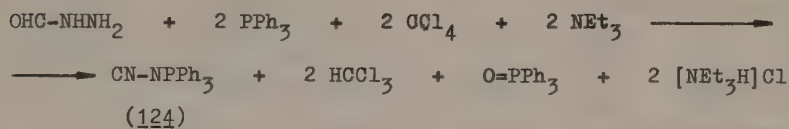
Abbildungen der Molekülstrukturen, aus denen gleichzeitig die Bezifferung der Atome hervorgeht, sowie Darstellungen von Elementarzellen bzw. Zellprojektionen wurden mit dem ORTEP-Programm von Johnson ²⁴⁶⁾ erstellt. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren p % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; der jeweilige Wert ist bei den Abbildungen angegeben.

Ein Hauptaugenmerk galt der röntgenographischen Sicherung der Isocyanid-Natur der im folgenden beschriebenen Verbindungen, da in einigen Fällen bereits unter mildesten Bedingungen Isocyanid $\longrightarrow$ Cyanid-Isomerisierungen beobachtet worden waren ^{90,276)}. Hierzu wurden jeweils Least-Square-Verfeinerungsrechnungen für das Isocyanid- und das Cyanid-Isomere durchgeführt und die für das C- bzw. C^N -Atom ^{*)} und N- bzw. N^C -Atom ^{*)} resultierenden thermischen Parameter sowie die jeweils erzielten R-Werte miteinander verglichen. Für den Fall, daß zu viel (wenig) Elektronendichte für ein streuendes Atom angenommen wird, nimmt sein mittlerer Temperaturfaktor $\bar{U}_{ii}$ im Vergleich zu dem der anderen Atome unrealistisch zu (ab) ^{277,278)}. Natürlich kann dieser "CN/NC-Test" allein nicht die Anwesenheit geringer Mengen des falschen Isomeren ausschließen, jedoch stellt er zusammen mit spektroskopischen Daten ein starkes Indiz für die Isocyanid-Form dar.

^{*)} C^N (N^C) bedeutet, daß für dieses C(N)-Atom die Atomformfaktorkurve von N(C) eingesetzt wurde.

IV.1. Molekül- und Kristallstruktur von N-Isocyanimino- (triphenyl)phosphoran

Durch Einwirkung des Appelschen Dreikomponentenreagens ²⁷⁹⁾ auf Monoformylhydrazin konnte im Arbeitskreis das neuartige N-Isocyaniminophosphoran (124) synthetisiert werden ^{92,276)}:
(Gl. 57)



Zur endgültigen Charakterisierung dieses stabilen mehrfunktio-
nellen N-Isocyanids und zur Klärung der Bindungsverhältnisse
wurde eine Röntgenstrukturanalyse von (124) unternommen.

Experimentelles:

Hierfür geeignete Einkristalle konnten aus warmen Ethanol
durch langsames Abkühlen erhalten werden. Filmaufnahmen ergaben
monokline Symmetrie und die Auslöschungsbedingungen $h0l: h+l =$
 $2n+1$ und $OkO: k = 2n+1$, womit die Raumgruppe $P2_1/n$ eindeutig
feststand ^{*)}. Nach Datenreduktion und Mittelung verblieben 1835
signifikante unabhängige Reflexintensitäten (Tab. 30), die als
Basis für die weiteren Berechnungen dienten. Ein plausibles
Strukturmodell wurde mit Hilfe direkter Methoden (SHELX-76) ent-
wickelt, welche die ungefähren Lageparameter des Phosphors und
seiner vier Nachbaratome lieferten. Sukzessive 3D-Fouriersynthe-
sen ergaben schließlich die Positionen aller restlichen Nicht-
wasserstoffatome. Nach zwei Verfeinerungszyklen (P anisotrop,

^{*)} Für die Überlassung der Kristalle und die Röntgenfilmaufnah-
men danke ich Herrn Dr.B. Weinberger.

Tab. 30: Kristallographische Daten von CNNPPH_3 (124)

Formel (Molekülmasse)	$\text{PN}_2\text{C}_{19}\text{H}_{15}$ (302.3)
Habitus	gelbbraune Blättchen
Abmessungen	0.4 x 0.3 x 0.15 mm
Raumgruppe, Kristallsystem	$P2_1/n$ (Standardaufstellung $P2_1/c$ Nr.14), monoklin
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$]	$a = 9.680(2)$, $b = 16.602(4)$, $c = 10.356(2)$; $\beta = 110.55(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1558.38 \text{ \AA}^3$
Moleküle/Zelle	$z = 4$
Dichte	$\rho_{\text{exp}} = 1.30(2)$ [$\text{CCl}_4/\text{n-Hexan}$], $\rho_{\text{ber}} = 1.288 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu_L(\text{Ag-K}\alpha) = 0.94 \text{ cm}^{-1}$
Strahlung	$\text{Ag-K}\alpha : \lambda = 0.5596 \text{ \AA}$
Meßtemperatur	$T = 20^\circ\text{C}$
Meßbereich	$3^\circ \leq \vartheta \leq 18^\circ$
Meßgeschwindigkeit	$0.15^\circ/\text{sec}$
Reflexbreitenkorrektur	$\Delta\omega(\vartheta) = (0.8 + 0.2 \tan \vartheta)^\circ$
Anzahl der vermessenen Reflexe	9661
davon unabhängig (Gütefaktor)	2180 ($r = 0.0511$)
davon beobachtet [Kriterium]	1835 [$I \geq 2.5 \sigma(I)$]
Parameter (verfeinert)	201
Reflexe/Parameter	ca. 9.1
$F(000)$	632
R-Wert (R_w)	4.39% (4.26%)
Wichtungsschema	$w = 1/(\sigma^2(F_o) + 9 \cdot 10^{-5} \cdot F_o^2)$

Tab. 31: Atomparameter (mit Standardabweichungen) ^a

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11} U_{23}	U_{22} U_{13}	U_{33} U_{12}
P	-1094.7(7)	1511.4(4)	2545.6(7)	356 13	440 57	380 28
N1	-924(2)	857(1)	3731(2)	412 121	533 120	520 39
N2	-2184(3)	655(1)	3922(2)	525 139	539 105	570 79
C19	-3181(4)	448(2)	4202(4)	617 370	972 365	1159 70
C1	773(3)	1746(2)	2736(3)	388 -128	523 92	406 -30
C2	1906(3)	1225(2)	3481(3)	427 -163	693 55	466 70
C3	3352(3)	1418(2)	3640(3)	391 -343	1009 53	644 51
C4	3659(3)	2113(3)	3080(4)	483 -541	1166 287	903 -242
C5	2546(4)	2630(2)	2331(4)	718 -346	804 461	914 -306
C6	1083(3)	2448(2)	2162(3)	569 -119	614 241	637 -87
C7	-2015(2)	2418(1)	2755(2)	330 -16	434 79	370 -39
C8	-2815(3)	2906(1)	1653(3)	493 31	486 63	390 38
C9	-3443(3)	3616(2)	1882(3)	479 53	465 69	536 68
C10	-3281(3)	3841(2)	3209(3)	475 -30	451 207	658 10
C11	-2501(3)	3358(2)	4310(3)	549 -66	557 195	499 13
C12	-1873(2)	2647(1)	4088(3)	446 29	503 101	396 11
C13	-2023(2)	1148(1)	822(2)	369 -14	390 64	399 1
C14	-3549(3)	1041(2)	341(3)	411 -71	595 94	537 -16
C15	-4248(3)	682(2)	-933(3)	412 -124	633 5	616 -50
C16	-3458(3)	419(2)	-1718(3)	596 -137	553 27	532 -27

Fortsetzung Tab. 31

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}^b U_{23}	U_{22} U_{13}	U_{33} U_{12}	
C17	-1936(3)	516(2)	-1245(3)	573 -153	657 118	514 9	
C18	-1232(3)	883(2)	19(3)	423 -55	541 82	485 2	
Atom ^c	x/a	y/b	z/c	Atom ^c	x/a	y/b	z/c
H2	1660	697	3910	H11	-2380	3534	5331
H3	4216	1024	4204	H12	-1269	2280	4932
H4	4779	2258	3197	H14	-4163	1240	947
H5	2786	3166	1896	H15	-5419	603	-1288
H6	229	2839	1601	H16	-3998	143	-2688
H8	-2931	2730	634	H17	-1321	320	-1853
H9	-4042	3985	1033	H18	-64	957	381
H10	-3766	4387	3382				

^a Sämtliche Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren.

^b Die Standardabweichungen betragen $3\text{--}4 \cdot 10^{-4}$ (P) bzw. $10\text{--}30 \cdot 10^{-4}$ (übrige Atome) $\text{\AA}^2$.

^c $U_H = 412 \cdot 10^{-4} \text{\AA}^2$.

sonst isotrop) war ein R-Wert von ca. 11% erreicht. Einer darauffolgenden ΔF -Synthese ließen sich alle H-Lagen entnehmen. Diese erhielten einen gemeinsamen freien Temperaturfaktor, wurden aber nicht mitverfeinert. Nach Einführung eines Wichtungsschema (Tab. 30) und unter Verwendung anisotroper Temperaturparameter konvergierte R_w schließlich gegen 4.26% ($R = 4.39\%$). Die Restelektronendichte beträgt maximal $\pm 0.35 \text{ e/\AA}^3$. Durch Vertauschen der Streufaktoren von C19 und N2 ("CN/NC-Test") verschlechterte sich der Übereinstimmungsfaktor um $\Delta R = +0.34\%$, so daß die Cyanidform wohl auszuschließen ist (vgl. auch Abb. 7).

Tab. 32: Abstände [$\text{\AA}$], Winkel [$^\circ$] und nichtbindende Kontakte [$\text{\AA}$]
(Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen in Klammern)

P -N1	1.604(2)	N1- P -C1	103.5(1)
P -C1	1.792(3)	N1- P -C7	113.3(1)
P -C7	1.800(2)	N1- P -C13	114.4(1)
P -C13	1.798(2)	C1- P -C7	109.2(1)
N2-N1	1.345(4)	C1- P -C13	108.4(1)
N2-C19	1.154(5)	C7- P -C13	107.7(1)
Mittelwerte: ^a		P -N1 -N2	115.2(2)
C1 bis C6		N1-N2 -C19	173.4(3)
Ph1: C-C	1.388	P -C1 -C2	119.5(2)
C-H	1.059	P -C1 -C6	119.8(2)
C7 bis C12		P -C7 -C8	122.9(2)
Ph2: C-C	1.385	P -C7 -C12	117.9(2)
C-H	1.062	P -C13-C14	119.7(2)
C13 bis C18		P -C13-C18	120.9(2)
Ph3: C-C	1.386		
C-H	1.062		
intramolekulare Kontakte		intermolekulare Kontakte ^b	
N1...H2	2.46	N1...H9 ^I	2.45
P...N2	2.49	C19...H3 ^{II}	2.70
N1...H12	2.78	C19...H2 ^{III}	2.75
P...H12	2.84	C19...H16 ^{IV}	2.81

^a Maximale Abweichung von der "besten Ebene" : Ph1: 0.005, Ph2: 0.006, Ph3: 0.008 $\text{\AA}$.

^b Die römischen Ziffern bezeichnen folgende symmetrieäquivalente Positionen: I: 0.5+x, 0.5-y, 0.5+z II: X+1, y, z III: $\bar{x}$, $\bar{y}$, 1-z IV: $\bar{x}$ -1, $\bar{y}$, $\bar{z}$.

Der N1-N2-Abstand von $1.345(4) \text{ \AA}$ in (124) liegt zwischen dem einer N-N-Einfachbindung ($1.44 \text{ \AA}$) und dem einer N=N-Doppelbindung ($1.24 \text{ \AA}$) ²⁸². Andererseits ist die formale C-N(Imin)-Einfachbindung in (125) kaum länger als eine typische C=N-Doppelbindung ($1.27 \text{ \AA}$) ²⁸⁰. Im Isocyanid (124) sind demnach beide funktionellen Gruppen deutlich stärker voneinander isoliert als im Cyanid-isomeren (125), bei dem für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse die Resonanzstruktur (125a) mit zu berücksichtigen ist.

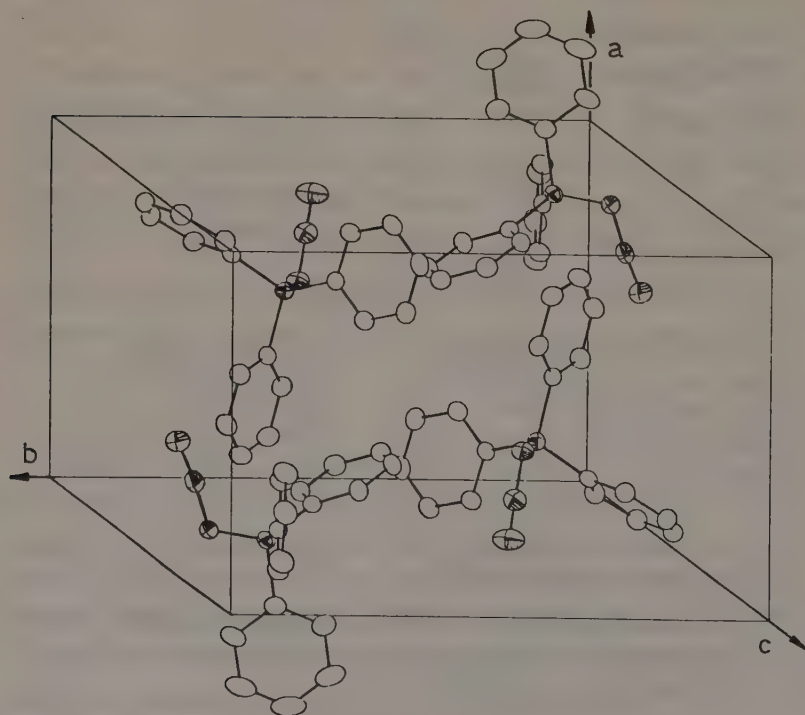
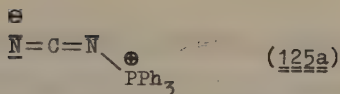


Abb. 8: Elementarzelle von CNNPPh_3

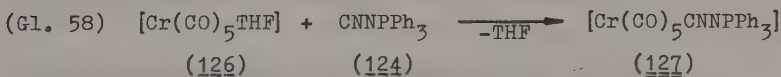


Wie aus Tab. 32 hervorgeht, sind die Abweichungen von der idealen Tetraederkonfiguration am Phosphoratom in (124) gering. Die Phenylringe weisen die bekannte propellerartige Verdrillung um das P-Atom herum auf. Die entsprechenden Diederwinkel bezogen auf die P-N1-N2-C19-Ebene lauten: PNNC/Ph1: 18.3°, PNNC/Ph2: 69.8°, PNNC/Ph3: -69.6°.

Abbildung 8 zeigt die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle. Die berechneten intermolekularen Kontaktabstände ($d \leq 3.5 \text{ \AA}$) unterschreiten nicht oder nur unbedeutend die Summe der entsprechenden Van der Waals-Radien. Lediglich zwischen einem Phenylwasserstoff eines Nachbarmoleküls und N1, das auch starke intramolekulare Wechselwirkungen zu zwei H-Atomen zeigt, besteht eine schwache $\text{N} \cdots \text{H}-\text{C}$ - Brückenbindung (s. Tab. 32).

IV.2. Molekül- und Kristallstruktur von Pentacarbonyl- [N-isocyanimino(triphenyl)phosphoran]chrom

N-Isocyanimino(triphenyl)phosphoran (124) läßt sich durch Substitution von THF in (126) an das Pentacarbonylchrom-Fragment koordinieren:



Die Komplexbildung ist dabei von einem Frequenzanstieg der $\nu(\text{CN})$ -Absorption [$\Delta\nu(\text{CN}) \approx +70 \text{ cm}^{-1}$] begleitet. Untersuchungen haben

ergeben, daß (124) in Kontakt mit Metallen oder Lewissäuren leicht zum korrespondierenden Nitril isomerisiert ⁹⁰⁾. Um die Isocyanidnatur von Komplex (127) zu sichern und den Einfluß des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Restes auf die Strukturgeometrie von (124) zu studieren, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Experimentelles:

Hierfür geeignete Kristalle konnten aus Dichlormethan gezüchtet werden. Die Auswertung der Röntgenaufnahmen nach der Filmmethode ergaben monokline Symmetrie und die Auslöschungsbedingungen: $h0l: h = 2n+1$ und $OkO: k = 2n+1$, d.h. Raumgruppe $P2_1/a$ ^{*)}.

Ein erster bei Raumtemperatur gemessener Datensatz erwies sich als von nur mäßiger Qualität. So lieferten Berechnungen ^{**)} hiermit zwar die erwartete Molekülgeometrie, jedoch nur relativ ungenaue Bindungsparameter. Deshalb wurde ein weiterer Kristall bei -40°C vermessen, dessen Kristalldaten in Tab. 33 aufgeführt sind.

Eine 3D-Pattersonsynthese unter Verwendung aller "beobachteten" Reflexintensitäten ergab die Lagen der Chromatome, die anschließend verfeinert wurden. Alle übrigen Nichtwasserstoffatome konnten in sukzessiven Fouriersynthesen lokalisiert werden. Das so gewonnene Strukturmodell wurde dann nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Full-Matrix-Verfahren) isotrop (Cr und P anisotrop) verfeinert, wobei die geometrisch idealisierten Phenylgruppen [D_{6h} , $d(\text{C}=\text{C}) = 1.395 \text{ \AA}$] als "rigid body" behandelt wurden. Einer ΔF -Synthese in diesem Stadium ($R = 8.4\%$) ließen sich

*) Einkristalle und Filmaufnahmen wurden freundlicherweise von Dr. W. Weinberger zur Verfügung gestellt.

**) Abgebrochen bei $R = 9.06\%$.

Tab. 33: Kristallographische Daten von (127)

Formel (Molekülmasse)	$\text{CrPO}_5\text{N}_2\text{C}_{24}\text{H}_{15}$ (494.4)
Habitus	blaßgelbe Blättchen
Abmessungen	0.4 x 0.3 x 0.2 mm
Raumgruppe, Kristallsystem	$P2_1/a$ (Standardaufstellung $P2_1/c$ Nr.14), monoklin
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$]	$a = 12.817(5)$, $b = 15.431(3)$, $c = 12.536(4)$; $\beta = 116.03(4)^\circ$
Zellvolumen	$V = 2227.86 \text{ \AA}^3$
Moleküle/Zelle	$z = 4$
Dichte	$\rho_{\text{exp}} = 1.42(3)$ [$\text{CCl}_4/\text{n-Hexan}$] $\rho_{\text{ber}} = 1.473 \text{ g/cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$\mu_L(\text{Ag-K}\alpha) = 2.80 \text{ cm}^{-1}$
Strahlung	$\text{Ag-K}\alpha$: $\lambda = 0.5583 \text{ \AA}$
Meßtemperatur	-40°C
Meßbereich	$3^\circ \leq \vartheta \leq 21^\circ$
Meßgeschwindigkeit	$0.15^\circ/\text{sec}$
Reflexbreitenkorrektur	$\Delta\omega(\vartheta) = (0.9 + 0.2 \tan\vartheta)^\circ$
Anzahl der vermessenen Reflexe	10721
davon unabhängig (Gütefaktor)	4921 ($r = 0.0419$)
davon beobachtet [Kriterium]	3691 [$I \geq 2.5 \sigma(I)$]
Parameter (verfeinert)	300
Reflexe/Parameter	ca. 12.3
$F(000)$	1008
R-Wert (R_w)	4.09% (3.97%)
Wichtungsschema	$w = 1/(\sigma^2(F_o) + 10^{-6} \cdot F_o^2)$

Tab. 34: Atomparameter (mit Standardabweichungen) ^a

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁ ^b	U ₂₂	U ₃₃
				U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cr	4508.6(3)	1972.4(3)	3184.5(4)	267 60	334 100	249 -2
P	3219.6(6)	3344.7(4)	-1177.0(6)	245 42	289 97	216 8
N1	4485(2)	3051(1)	-182(2)	275 98	411 115	242 44
N2	4441(2)	2712(1)	787(2)	257 40	277 97	265 49
C19	4500(2)	2444(2)	1668(2)	272 56	305 94	273 36
C20	4475(2)	1522(2)	4546(2)	357 54	388 105	304 -59
O20	4444(2)	1233(2)	5369(2)	620 94	630 208	365 -155
C21	6097(2)	2280(2)	4030(2)	349 41	401 149	328 5
O21	7049(2)	2454(2)	4543(2)	318 -28	707 110	557 -67
C22	4027(2)	3071(2)	3494(2)	338 44	414 138	304 -95
O22	3712(2)	3713(1)	3682(2)	584 -1	369 282	570 39
C23	2917(2)	1697(2)	2301(2)	356 29	296 152	318 10
O23	1962(2)	1545(1)	1778(2)	305 10	508 89	547 -31
C24	4959(2)	869(2)	2887(2)	350 72	423 113	318 63
O24	5236(2)	193(1)	2739(2)	696 99	462 304	578 173
C1	3517(2)	4079(2)	-2101(2)	307 43	260 159	262 27
C2	4549(2)	4545(2)	-1649(2)	326 -11	353 151	296 -21
C3	4733(3)	5160(2)	-2345(3)	438 -8	358 242	413 -57
C4	3897(3)	5314(2)	-3486(3)	519 85	377 287	399 30
C5	2877(3)	4851(2)	-3940(2)	468 135	465 132	284 35

Fortsetzung Tab. 34

Atom	x/a	y/b	z/c	$\begin{smallmatrix} U_{11}^b \\ U_{23} \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} U_{22} \\ U_{13} \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} U_{33} \\ U_{12} \end{smallmatrix}$	
C6	2678(2)	4233(2)	-3254(2)	$\begin{smallmatrix} 333 \\ 62 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 438 \\ 98 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 282 \\ -35 \end{smallmatrix}$	
C7	2395(2)	3889(2)	-541(2)	$\begin{smallmatrix} 244 \\ 22 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 294 \\ 78 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 215 \\ 26 \end{smallmatrix}$	
C8	1824(2)	3427(2)	-7(2)	$\begin{smallmatrix} 355 \\ -4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 359 \\ 193 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 378 \\ -50 \end{smallmatrix}$	
C9	1331(2)	3866(2)	622(3)	$\begin{smallmatrix} 394 \\ -50 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 537 \\ 266 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 442 \\ -80 \end{smallmatrix}$	
C10	1415(3)	4755(2)	724(3)	$\begin{smallmatrix} 368 \\ -125 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 531 \\ 207 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 434 \\ 1 \end{smallmatrix}$	
C11	1976(3)	5213(2)	190(3)	$\begin{smallmatrix} 470 \\ -45 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 350 \\ 212 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 471 \\ 14 \end{smallmatrix}$	
C12	2469(2)	4788(2)	-436(2)	$\begin{smallmatrix} 350 \\ 8 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 327 \\ 153 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 319 \\ 1 \end{smallmatrix}$	
C13	2366(2)	2474(2)	-2094(2)	$\begin{smallmatrix} 329 \\ 44 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 264 \\ 118 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 234 \\ -19 \end{smallmatrix}$	
C14	1162(2)	2459(2)	-2580(2)	$\begin{smallmatrix} 339 \\ -35 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 409 \\ 145 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 335 \\ -57 \end{smallmatrix}$	
C15	556(3)	1786(2)	-3327(3)	$\begin{smallmatrix} 443 \\ -51 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 533 \\ 188 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 382 \\ -186 \end{smallmatrix}$	
C16	1144(3)	1142(2)	-3593(3)	$\begin{smallmatrix} 704 \\ -56 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 373 \\ 217 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 292 \\ -173 \end{smallmatrix}$	
C17	2330(3)	1162(2)	-3133(3)	$\begin{smallmatrix} 703 \\ -3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 376 \\ 235 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 354 \\ 105 \end{smallmatrix}$	
C18	2951(2)	1821(2)	-2371(2)	$\begin{smallmatrix} 447 \\ 33 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 352 \\ 161 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 330 \\ 64 \end{smallmatrix}$	
Atom ^c	x/a	y/b	z/c	Atom ^c	x/a	y/b	z/c
H2	5148	4433	-821	H11	2034	5862	266
H3	5480	5499	-2015	H12	2884	5118	-826
H4	4042	5764	-3990	H14	741	2929	-2380
H5	2272	4962	-4771	H15	-316	1779	-3674
H6	1940	3895	-3577	H16	694	657	-4145
H8	1769	2783	-84	H17	2761	686	-3321
H9	919	3526	1009	H18	3819	1836	-2027
H10	1051	5066	1184				

Fortsetzung Tab. 34

- a Sämtliche Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren.
- b Die Standardabweichungen betragen $2-3 \cdot 10^{-4}$ (Cr,P) bzw. $10-20 \cdot 10^{-4}$ (übrige Atome) $\text{\AA}^2$.
- c $U_H = 333 \cdot 10^{-4} \text{\AA}^2$.

alle H-Positionen entnehmen. Diese wurden dann als feste Beträge zur "Streukraft der Zelle" – jedoch mit freiem gemeinsamen Temperaturfaktor – bei den Endverfeinerungen berücksichtigt. Nach Aufhebung der "rigid body" – Beschränkungen für die Phenylgruppen und Einführung anisotroper Temperaturparameter konvergierte der R-Wert schließlich gegen 4.09% (bzw. $R_w = 3.97\%$). Das Maximum der Restelektronendichte von $\pm 0.31 \text{ e/\AA}^3$ ließ sich mit den abschließend erstellten ΔF -Projektionen in der Nähe des Phosphoratoms orten. Das Ergebnis des "CN/NC-Tests" [$R_{CN} - R_{NC} = +0.66\%$] und ein Vergleich der jeweils resultierenden Schwingungsellipsoide sprechen klar für das Vorliegen eines Isocyanidliganden in (127). Sämtliche Ortskoordinaten mit den dazugehörigen Temperaturparametern sind in Tab. 34 aufgelistet.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Wie aus Abbildung 9 ersichtlich, ist der Ligand CNNPPH_3 über das Isocyanidkohlenstoffatom C19 ans Chrom koordiniert und wie im freien Molekül (Abb. 7) am Iminstickstoff N1 abgewinkelt. Bemerkenswert ist, daß die $\text{C}\equiv\text{N}-\text{N}$ – Einheit im koordinierten wie im freien Iminophosphoran praktisch identische Abmessungen besitzt (vgl. Tab. 32 u. 35). Beide Spezies unterscheiden sich lediglich in ihren P-N1- und $\overline{\text{P}}-\overline{\text{C}}$ -Abständen [$|\Delta| = 0.014$ bzw. $0.010 \text{ \AA}$], sowie in den Bindungswinkeln P-N1-N2 [$|\Delta| = 2.9^\circ$].

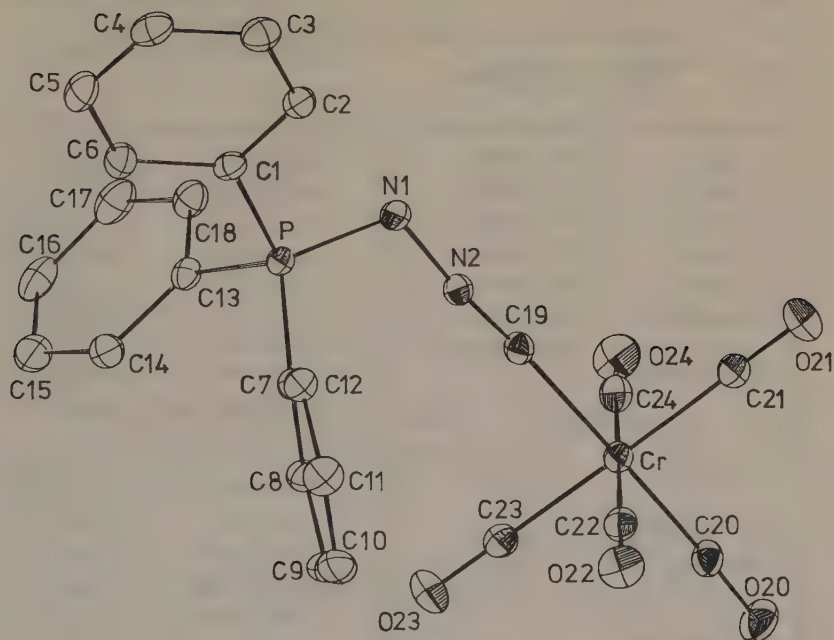


Abb. 9: Molekülstruktur von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{N})\text{NPh}_3]$ ($p = 30\%$)

Im $\text{Cr}(\text{CO})_5$ - Teil spiegelt der trans-ständige CO-Ligand mit $d(\text{Cr}-\text{C}_{20}) = 1.861(3) \text{ \AA}$ gegenüber $\overline{d}(\text{Cr}-\text{C}_{\text{cis}}) = 1.895 \text{ \AA}$ den trans-Einfluß eines typischen Isocyanid-Donorliganden wider, der linear gebaut ist. Auch die korrespondierenden C-O-Abstände $d(\text{C}_{20}-\text{O}_{20}) = 1.140(4)$ und $\overline{d}(\text{C}-\text{O})_{\text{cis}} = 1.135 \text{ \AA}$ weisen – wenn auch nur tendenzmäßig – auf den gleichen Effekt hin. Der trans-CO-Ligand hat dabei gemäß (127a) den Hauptanteil der auf das Metall aufgebrachten Ladung in seine antibindenden Orbitale zu übernehmen.

Mit $d = 2.031(3) \text{ \AA}$ liegt der Cr-CN-Abstand im für Pentacarbonylchrom-Isocyanidderivate üblichen Bereich von $d(\text{Cr}-\text{CNN}) = 2.00$

Tab. 35: Abstände [$\text{\AA}$], Winkel [$^{\circ}$] und nichtbindende Kontakte [$\text{\AA}$]
(Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen in Klammern)

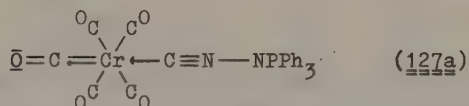
P -N1	1.618(2)	N1- P -C1	104.6(1)
P -C1	1.778(3)	N1- P -C7	112.1(1)
P -C7	1.788(3)	N1- P -C13	114.0(1)
P -C13	1.794(2)	C1- P -C7	109.2(1)
N2 -N1	1.345(3)	C1- P -C13	107.8(1)
N2 -C19	1.151(4)	C7- P -C13	108.9(1)
Mittelwerte: ^a		P -N1 -N2	112.3(2)
C1 bis C6		N1-N2 -C19	174.2(2)
Ph1: C-C	1.383	P -C1 -C2	120.2(2)
C-H	1.003	P -C1 -C6	119.8(2)
C7 bis C12		P -C7 -C8	121.0(2)
Ph2: C-C	1.381	P -C7 -C12	118.7(2)
C-H	1.005	P -C13-C14	122.8(2)
C13 bis C18		P -C13-C18	117.3(2)
Ph3: C-C	1.381		
C-H	1.005		
Cr -C19	2.031(3)	Cr-C19-N2	176.9(2)
Cr -C20	1.861(3)		
Cr -C21	1.897(3)	Mittelwerte:	
Cr -C22	1.901(3)	Cr- C -O	178.5
Cr -C23	1.893(3)	C -Cr -C(cis)	90.0
Cr -C24	1.887(3)		
C20-O20	1.140(4)		
C21-O21	1.134(3)		
C22-O22	1.133(4)		
C23-O23	1.131(3)		
C24-O24	1.142(4)		

Fortsetzung Tab. 35

intramolekulare Kontakte		intermolekulare Kontakte ^b	
P····N2	2.47	O23···H6 ^I	2.55
N1···H8	2.55	O24···H4 ^{II}	2.62
N1···H18	2.80	N2····H3 ^{II}	2.62
		O24···H17 ^{III}	2.71
		C19···H3 ^{II}	2.75
		O20···H11 ^I	2.79

^a Maximale Abweichung von der "besten Ebene" : Ph1: 0.004, Ph2: 0.004, Ph3: 0.010 Å.

^b Symmetrieäquivalente Positionen: I: 0.5-x, y-0.5, $\bar{z}$
II: 0.5+x, 0.5-y, z III: 1-x, $\bar{y}$, $\bar{z}$.



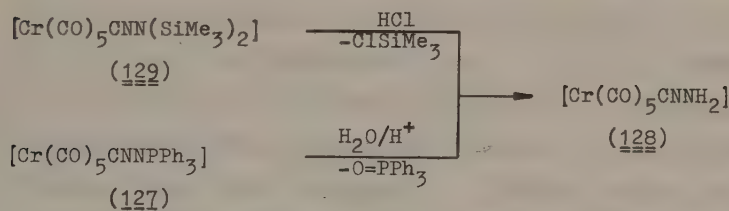
bis ca. 2.05 Å (vgl. Kap. IV.3)²⁸⁴⁾. Die Cr-CN-Bindungslängen entsprechender C-Isocyanid-Komplexe liegen interessanterweise immer unterhalb von $d(\text{Cr}-\text{C}) = 2.0 \text{ Å}$ (s. Kap. IV.4-5), während für die Cr-N(sp)-Bindung in $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}=\text{C}-\text{NEt}_2]$ ein Wert von $d(\text{Cr}-\text{N}) = 2.063(3) \text{ Å}$ gefunden wurde²⁸⁵⁾.

In Abbildung 10 ist die Molekülanordnung in der Zelle als Projektion auf die ab-Ebene dargestellt. Die Kristallpackung wird fast ausschließlich von Van der Waals-Kontakten bestimmt, deren kürzeste in Tab. 35 aufgelistet sind.

IV.3. Molekül- und Kristallstruktur von Pentacarbonyl- (isodiazomethan)chrom

Die Titelverbindung (128) läßt sich sowohl durch Protolyse der Si-N-Bindungen im N-Isocyanidkomplex (129)²⁸⁶⁾ als auch durch hydrolytische Spaltung der Iminophosphoranbindung in (127) herstellen²⁷⁶⁾:

(Gl. 59)



In Form dieser stabilen Komplexverbindung ist Isodiazomethan, das frei in Substanz nicht faßbar ist²⁸⁷⁾ gut zugänglich und bequem handhabbar. Zur Klärung der Bindungsverhältnisse im CNNH_2 -Liganden von (128) wurde eine Kristallstrukturanalyse unternommen.

Experimentelles:

Durch langsames Abkühlen einer bei -30°C gesättigten Dichlormethanolösung konnten säulenförmige Kristalle von ca. 1 cm Kantenlänge gezogen werden. Aus diesen wurde ein geeignetes Stück herausgeschnitten und in einem Markröhrchen befestigt. Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen (Ok1,1kl,2kl,hk0,hk1,h01,h11) ergaben orthorhombische Symmetrie, wobei die Auslöschungsbedingungen die Raumgruppen Pbcm (Nr.57) und Pbc2_1 zuließen^{*)}.

*) Einkristallzüchtung und Raumgruppenbestimmung wurden freundlicherweise von Dr. B. Weinberger durchgeführt.

Tab. 36: Kristallographische Daten von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}_6\text{NH}_2]$ (128)

Formel (Molekülmasse)	$\text{CrO}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_2$ (234.1)
Habitus	farblose Säulen
Abmessungen	0.5 x 0.5 x 0.4 mm
Raumgruppe, Kristallsystem	Pbc_2 (Standardaufstellung Pca_2 Nr.29), orthorhomb.
Gitterkonstanten	$a = 6.211(2)$, $b = 12.607(5)$, $c = 11.912(6)$ Å
Zellvolumen	$V = 932.73$ Å ³
Moleküle/Zelle	$z = 4$
Dichte	$\rho_{\text{exp}} = 1.66(2)$ [$\text{CCl}_4/\text{CBr}_4$] $\rho_{\text{ber}} = 1.667$ g/cm ³
Absorptionskoeffizient	$\mu_{\text{L}}(\text{Ag-K}\alpha) = 6.16$ cm ⁻¹
Strahlung	$\text{Ag-K}\alpha$: $\lambda = 0.5583$ Å
Meßtemperatur	-40°C
Meßbereich	$4.6^\circ \leq \vartheta \leq 19^\circ$
Meßgeschwindigkeit	0.15°/sec
Reflexbreitenkorrektur	$\Delta\omega(\vartheta) = (1.3 + 0.2 \tan\vartheta)^\circ$
Anzahl der vermessenen Reflexe	3741
davon unabhängig (Gütefaktor)	1525 ($r = 0.0355$)
davon beobachtet [Kriterium]	1373 [$I \geq 2.5 \sigma(I)$]
Parameter (verfeinert)	127
Reflexe/Parameter	ca. 10.8
F(000)	464
R-Wert (R_w)	2.87% (3.03%)
Wichtungsschema	$w = 1/(\sigma^2(F_o) + 5 \cdot 10^{-4} \cdot F_o^2)$

Eine Statistik der "normalisierten Struktur Faktoren" (E-Werte-Test/SHELX 76), die nach der Mittelung über die symmetrieäquivalenten und mehrfach gemessenen Reflexe erstellt wurde, sprach deutlich gegen die Anwesenheit eines Symmetriezentrums. Dies wurde letztlich auch durch die erfolgreiche Verfeinerung des mit Fouriermethoden entwickelten Strukturmodells basierend auf der Raumgruppe $Pbc2_1$ bestätigt.

Eine 3D-Pattersonsynthese, die auf 1373 bei -40°C gemessenen Reflexintensitäten (s. Tab. 36) beruhte, ergab alle Chromlagen, deren frei wählbare z-Koordinaten auf $z = 0.75$ (bzw. 0.25) festgesetzt wurden. Die nachfolgend errechneten Fourierprojektionen ließen bereits alle Atomlagen (mit Ausnahme der H-Positionen) erkennen, die in sechs Rechenzyklen zu je zwei Blöcken erst isotrop, dann anisotrop bis zu einem R-Wert von 4.48% verfeinert werden konnten. Eine in diesem Stadium berechnete ΔF -Synthese zeigte in der Umgebung des N_2 -Stickstoffs nur zwei diskutabile Maxima (ca. $0.7 \text{ e}/\text{\AA}^3$), die zudem plausiblen H-Positionen entsprachen. Diese wurden im Verlauf der weiteren Least-Square-Verfeinerungen nochmals neu bestimmt und dann festgesetzt. Die Einführung eines Wichtungsschemas (Tab. 36) und ein abschließend durchgeführter Händigkeitstest *) ließen den Übereinstimmungsfaktor gegen $R_w = 3.03\%$ ($R = 2.87\%$) konvergieren. Es verblieb eine Restelektronendichte von maximal $\pm 0.39 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Der "CN/NC-Test" ergab für die "Cyanidform von (128)" neben unrealistischen Schwingungsellipsoiden einen um $\Delta R = 0.63\%$ höheren R-Wert.

*) Da die azentrische Raumgruppe $Pbc2_1$ in Richtung der c-Achse sowohl eine Rechts- als auch eine Linksschraube zuläßt, wurden zum einen die xyz-Positionen, zum anderen deren inverse ($\bar{x}\bar{y}\bar{z}$) verfeinert; hierbei ergab sich für die xyz-Variante ein um $\Delta R = 0.35\%$ kleinerer R-Wert.

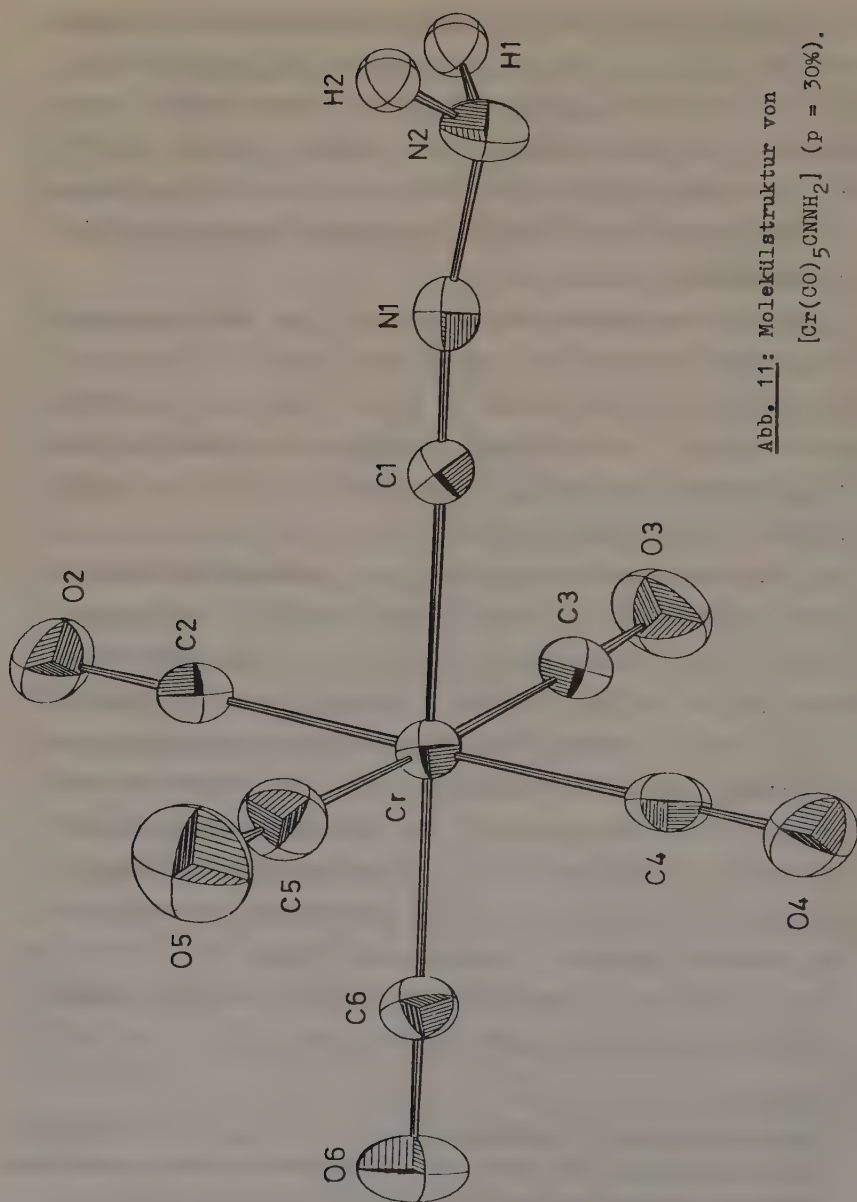


Abb. 11: Molekülstruktur von

$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{-ONNH}_2]$ ($p = 30\%$).

Tab. 37: Atomparameter (mit Standardabweichungen) ^a

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}^b U_{23}	U_{22} U_{13}	U_{33} U_{12}
Cr	1257.8(7)	2368.1(3)	7500	271 11	299 -35	270 -63
C1	2661(5)	3338(2)	8608(2)	309 14	282 -13	297 -51
N1	3494(4)	3888(2)	9223(2)	372 50	341 -11	315 -32
N2	4336(4)	4448(2)	10101(3)	468 -95	435 -125	367 -91
H1 ^c	5730	4530	9955			
H2 ^c	4080	5175	10093			
C2	2762(5)	3039(2)	6319(3)	365 -9	322 -97	365 -79
O2	3654(4)	3448(2)	5600(2)	604 66	601 47	409 -247
C3	3620(5)	1432(2)	7681(3)	402 28	345 -146	369 -76
O3	5086(4)	895(2)	7793(2)	521 -5	561 -206	653 102
C4	-208(6)	1690(3)	8700(3)	382 -12	555 -74	340 -193
O4	-1090(5)	1287(3)	9411(3)	639 167	906 21	493 431
C5	-1023(5)	3338(3)	7351(4)	354 7	495 -28	522 6
O5	-2400(5)	3924(2)	7245(3)	628 -25	777 -80	956 252
C6	-36(6)	1457(3)	6473(3)	292 5	409 -34	369 -95
O6	-836(4)	898(2)	5836(3)	458 -195	639 -82	538 -135

^a Sämtliche Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren.

^b Die Standardabweichungen betragen $2-3 \cdot 10^{-4}$ (Cr) bzw. $10-14 \cdot 10^{-4}$ (übrige Atome) Å².

^c Lage aus ΔF -Synthese, nicht verfeinert ($U_H^{\text{fest}} = 500 \cdot 10^{-4}$ Å²)

Strukturbeschreibung und Diskussion:

Das Isodiazomethan-Molekül ist über seinen Isocyanidkohlenstoff C1 an das Pentacarbonylchrom-Fragment gebunden und komplettiert damit die pseudooktaedrische Umgebung des Schweratoms (Abb. 11). Der Cr-C1-Abstand von 2.000(3) Å ist merklich länger als die Cr-C-Abstände zu den Carbonylliganden, von denen $d(\text{Cr-C6}) = 1.861(3) \text{ Å}$ auffallend kurz ist (s. Tab. 38). Hieraus und der folgerichtig längeren C6-O6-Bindung (1.149(5) Å) ^{*)}, darf auf einen trans-Einfluß des CNNH_2 -Liganden geschlossen werden, wie er für ausgeprägte σ -Donoren typisch ist. Die von elektronischen Effekten allgemein weniger beeinflussten Cr-C-Bindungslängen der zum Liganden cis-ständigen Carbonylgruppen sind hier mit $\bar{d}(\text{Cr-C})_{\text{cis}} = 1.890$ schon deutlich kürzer als im Hexacarbonylchrom (1.915(3) Å) ²⁸⁸⁾.

Der C1-N1-Abstand von nur 1.133(4) Å entspricht einer typischen $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung, wie sie beispielsweise auch im Nitrilkomplex $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}\equiv\text{C-NEt}_2]$ (1.139(5) Å) ²⁸⁵⁾ gefunden wird. Während bei dieser Verbindung die Amingruppe raumgruppenbedingt planar vorliegt, ist die $\text{N1-N2}^{\text{H1}}_{\text{H2}}$ -Einheit in (128) pyramidal gebaut. Legt man hier die Geometrie des Ammoniakmoleküls ($\angle \text{H-N-H: } 109^\circ$) ²⁸⁹⁾ zugrunde, so weist Isodiazomethan jedoch eine erhebliche Verzerrung auf, was durch die Bindungswinkel um N2 dokumentiert wird (s. Tab. 38). Der N1-N2-Abstand von 1.367(4) Å liegt nur wenig unter dem aus dem Paulingschen Atomradius (0.7 Å) berechneten Wert, ist aber merklich kürzer als der experimentell gefundene Standardwert einer N-N-Einfachbindung (1.44 Å) ²⁸²⁾, so daß geringe Doppelbindungsanteile zu diskutieren sind.

^{*)} $\bar{d}(\text{C-O})_{\text{cis}} = 1.138 \text{ Å}$.

Tab. 38: Abstände [$\text{\AA}$], Winkel [$^\circ$] und nichtbindende Kontakte [$\text{\AA}$]
(Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen in Klammern)

Cr-C1	2.000(3)	Cr-C1-N1	178.6(3)
C1-N1	1.133(4)	C1-N1-N2	170.3(3)
N1-N2	1.367(4)	N1-N2-H1	106.4(3)
N2-H1	0.89	N1-N2-H2	115.8(3)
N2-H2	0.93	H1-N2-H2	92.9(3)
Cr-C2	1.889(3)	Cr-C2-O2	179.3(3)
Cr-C3	1.895(3)	Cr-C3-O3	177.8(3)
Cr-C4	1.898(4)	Cr-C4-O4	179.6(2)
Cr-C5	1.879(3)	Cr-C5-O5	179.0(4)
Cr-C6	1.861(3)	Cr-C6-O6	179.8(1)
C2-O2	1.142(4)		
C3-O3	1.142(4)	Mittelwerte:	
C4-O4	1.130(5)		
C5-O5	1.138(4)	Cr-C -O	179.1
C6-O6	1.149(5)	C -Cr-C(cis)	90.0
intermolekulare Kontakte		Symmetrieoperation	
H2...O2 ^I	2.32	I:	1-x, 1-y, z+0.5
O2...H2 ^{II}	2.32	II:	1-x, 1-y, z-0.5
H1...O6 ^{III}	2.44	III:	1+x, 0.5-y, z+0.5
O6...H1 ^{IV}	2.44	IV:	x-1, 0.5-y, z-0.5
O4...H2 ^V	2.46	V:	$\bar{x}$, y-0.5, z
H2...O4 ^{VI}	2.46	VI:	$\bar{x}$, y+0.5, z
O2...H1 ^{II}	2.69		
H1...O2 ^I	2.69		

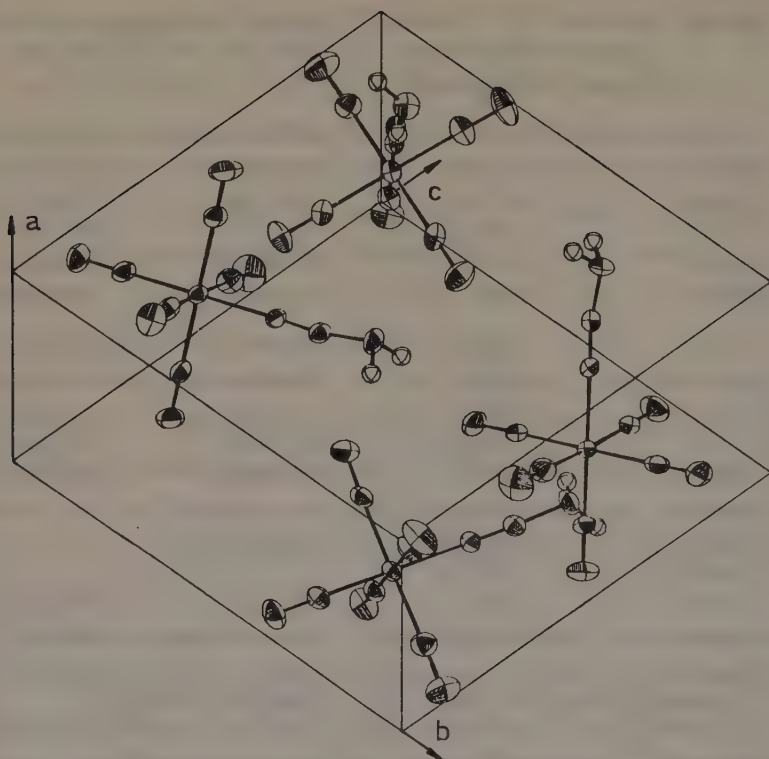


Abb. 12: Elementarzelle von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNNH}_2]$ (128)

Aus der vergleichenden Strukturuntersuchung von $\text{CN-NPPh}_3/[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN-NPPh}_3]$ resultieren für die jeweiligen $\text{C}\equiv\text{N-N}$ -Einheiten praktisch gleiche Geometrien und nur geringe Unterschiede im NPPh_3 -Bereich (s. Kap. IV.1. u. 2.). Dieses Ergebnis sollte sich prinzipiell auch auf das Paar $\text{CN-NH}_2/[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN-NH}_2]$ übertragen lassen; somit dürften für Isodiazomethan nun plausible Struktur-Daten zur Verfügung stehen, die z.B. für MO-Berechnungen nützlich sind.

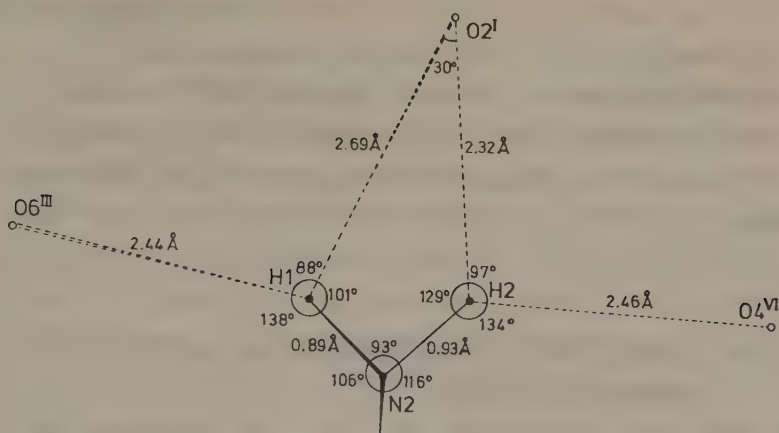


Abb. 13: Umgebung der NH₂-Gruppe von (128).

Die Kristallstruktur von (128) ist aus Abbildung 12 ersichtlich. Bemerkenswert ist, daß jedes Wasserstoffatom zusätzlich durch Wechselwirkung mit zwei Carbonylsauerstoffatomen in seiner Lage fixiert ist. Um dies zu verdeutlichen, ist die NH₂-Umgebung in Abbildung 13 extra herausgezeichnet.

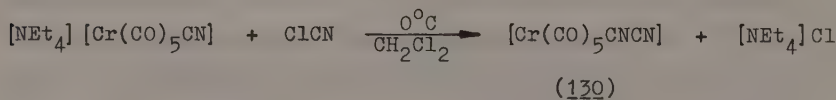
Abweichungen von der strikten Linearität der X-H...Y - Gruppierung sind nicht ungewöhnlich ²⁹³). Der H2...O2^I-Abstand von 2,32 Å liegt deutlich unter dem als oberste Grenze für eine Wasserstoffbrückenbindung zu Sauerstoff angenommenen H...O-Abstand von 2,4 Å ²⁹⁰). Berücksichtigt man zusätzlich, daß es sich bei O2^I um einen weitgehend sp-hybridisierten Carbonylsauerstoff handelt, ist die N2...O2^I-Distanz mit 2,99 Å immer noch kleiner als der aus (korrigierten) Van der Waals-Radien ($r_N = 1,65$ Å, $r_O = 1,50$ Å) berechnete Wert ²⁹¹⁻²⁹³). Eine Wasserstoffbrückenbindung N2-H2...O2^I erscheint aus diesen Gründen plausibel;

es hat sich gezeigt, daß derartige N...O-Kontaktabstände zur Beschreibung von N-H...O-Brückenstrukturen ausreichen ²⁹¹⁾. Erwähnenswert ist noch, daß die Atome {N2, H2, O2^I, O4^{VI}} praktisch in einer Ebene liegen, während die Winkelsumme um das H1-Atom von 327° hier auf eine pyramidale Anordnung {O6^{III}, N2, O2^I, H1} hinweist.

IV.4. Molekül- und Kristallstruktur von Pentacarbonyl- (cyanoisocyanid)chrom

Die Koordination an Metalle hat sich als Methode zur Stabilisierung labiler oder frei nicht-existenzfähiger Moleküle bewährt. Eindrucksvolle Beispiele hierfür bieten die Komplexe mit Isoblausäure ²⁹⁴⁾, Isodiazomethan ²⁷⁶⁾, Cyclobutadien ²⁹⁵⁾ sowie Carben und Carbin ²⁹⁶⁾. Auch das im freien Zustand unbekannte Dicyan- isomere CNCN, dessen Synthese bereits seit den Tagen von R. Hofmann ²⁹⁷⁾ immer wieder versucht worden war, konnte erst an der "Schutzgruppe Metall" erzeugt werden ^{275,298)}:

(Gl. 60)



Sowohl die spektroskopischen Daten (IR, ¹³C-NMR) von Pentacarbonyl(cyanoisocyanid)chrom (130) als auch MO-Berechnungen ²⁹⁹⁾ lassen den Schluß zu, daß CNCN ein besserer π-Akzeptor ist als CO. Um dies auch mit Strukturdaten zu untermauern, wurde eine Röntgenstrukturanalyse von (130) durchgeführt.

Experimentelles:

Geeignete Einkristalle konnten durch langsame Sublimation im Hochvakuum bei 25°C erhalten werden *). Ihre röntgenographische Untersuchung mit Hilfe der Filmmethode ergab eindeutig die zum monoklinen System gehörige Raumgruppe $P2_1/c$. Die Kristalldaten, die denen von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNNH}_2]$ (s. S.144) sehr ähneln, sind in Tabelle 39 aufgeführt. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode. Die Koordinaten der Chromatome konnten einer dreidimensionalen Patterson-Synthese entnommen werden. Mit Hilfe einer Fouriersynthese ließen sich auch die restlichen Atome lokalisieren. Nach sieben Verfeinerungszyklen (Blockdiagonal-Verfahren) wurde bereits ein R-Wert von ca. 5.5% erreicht, wobei sämtlichen Atomen anisotrope Temperaturfaktoren zugewiesen waren. Die abschließende gewichtete Verfeinerung erbrachte schließlich einen Übereinstimmungsfaktor von $R_w = 4.43\%$ ($R = 4.23\%$). Das Maximum der Restelektronendichte von etwa $0.47 \text{ e/\AA}^3$ befindet sich in der Nähe des Schweratoms. Der routinemäßig durchgeführte "CN/NC-Test" wurde hier nur auf die metallständige CN-Funktion angewendet. Für die Strukturvariante $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCCN}]$ ergab sich ein um $\Delta R = 1.0\%$ höherer R-Wert.

Strukturbeschreibung und Diskussion:

In Komplexen vom Typ $[(\text{OC})_5\text{ML}]$ kann der trans-Einfluß des Liganden L an der Metall-Kohlenstoff-Bindungslänge der zu L trans-ständigen CO-Gruppe abgelesen werden. Hierzu vergleicht man den Mittelwert der vier äquatorialen M-CO-Abstände mit $d(\text{M-CO})_{\text{trans}}$,

*) Für die Überlassung der Einkristalle danke ich
Herrn Dr. G. Christian.

Tab. 39: Kristallographische Daten von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCCN}]$ (130)

Formel (Molekülmasse)	$\text{CrO}_5\text{N}_2\text{C}_7$ (244.1)
Habitus	blaßgelbe Blättchen
Abmessungen	0.65 x 0.3 x 0.15 mm
Raumgruppe, Kristallsystem	$P2_1/c$ (Nr.14), monoklin
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$]	$a = 13.010(2)$, $b = 6.373(3)$, $c = 11.790(1)$; $\beta = 98.13(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 967.72 \text{ \AA}^3$
Moleküle/Zelle	$z = 4$
Dichte	$\rho_{\text{exp}} = 1.62(3)$ [$\text{CHBr}_3/\text{CHCl}_3$] $\rho_{\text{ber}} = 1.675 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu_{\text{L}}(\text{Ag-K}\alpha) = 6.02 \text{ cm}^{-1}$
Strahlung	$\text{Ag-K}\alpha$: $\lambda = 0.5583 \text{ \AA}$
Meßtemperatur	20°C
Meßbereich	$3^\circ \leq \vartheta \leq 20^\circ$
Meßgeschwindigkeit	$0.15^\circ/\text{sec}$
Reflexbreitenkorrektur	$\Delta\omega(\vartheta) = (1.0 + 0.2 \tan\vartheta)^\circ$
Anzahl der vermessenen Reflexe	5583
davon unabhängig (Gütefaktor)	2366 ($r = 0.0623$)
davon beobachtet [Kriterium]	1559 [$I \geq 3 \sigma(I)$]
Parameter (verfeinert)	137
Reflexe/Parameter	ca. 11.4
$F(000)$	480
R-Wert (R_w)	4.23% (4.43%)
Wichtungsschema	$w = 1/(\sigma^2(F_o) + 5.6 \cdot 10^{-4} \cdot F_o^2)$

Tab. 40: Atomparameter (mit Standardabweichungen) ^a

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}^b U_{23}	U_{22} U_{13}	U_{33} U_{12}
Cr	7137.8(4)	5545.2(9)	-969.9(4)	349 -20	379 70	345 -48
N1	10005(3)	2817(8)	-3569(4)	1052 54	1188 465	946 558
C1	9427(3)	3238(7)	-2973(4)	591 18	719 189	649 242
N2	8760(2)	3681(5)	-2309(3)	470 -98	605 153	624 46
C2	8146(2)	4412(6)	-1794(3)	397 -13	423 49	431 -30
C3	6116(3)	6747(6)	-147(3)	461 -24	478 100	456 -68
O3	5519(2)	7443(5)	346(3)	647 -82	801 346	730 68
C4	6071(3)	4443(6)	-2074(3)	431 -29	522 95	463 -53
O4	5441(2)	3769(5)	-2728(3)	619 -90	890 -56	631 -253
O5	7164(3)	8041(6)	-1857(3)	514 -41	495 105	435 -14
O5	7188(3)	9518(5)	-2384(3)	977 170	577 196	715 -51
C6	8213(2)	6642(6)	145(3)	514 -11	560 100	439 -47
O6	8836(2)	7301(5)	806(2)	717 -147	1012 -85	605 -260
C7	7128(3)	3033(6)	-108(3)	502 -18	475 101	464 -14
O7	7119(3)	1517(5)	383(3)	966 167	548 99	698 -8

^a Sämtliche Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren.

^b Die Standardabweichungen betragen $2-3 \cdot 10^{-4}$ (Cr) bzw. $13-18 \cdot 10^{-4}$ (übrige Atome) Å².

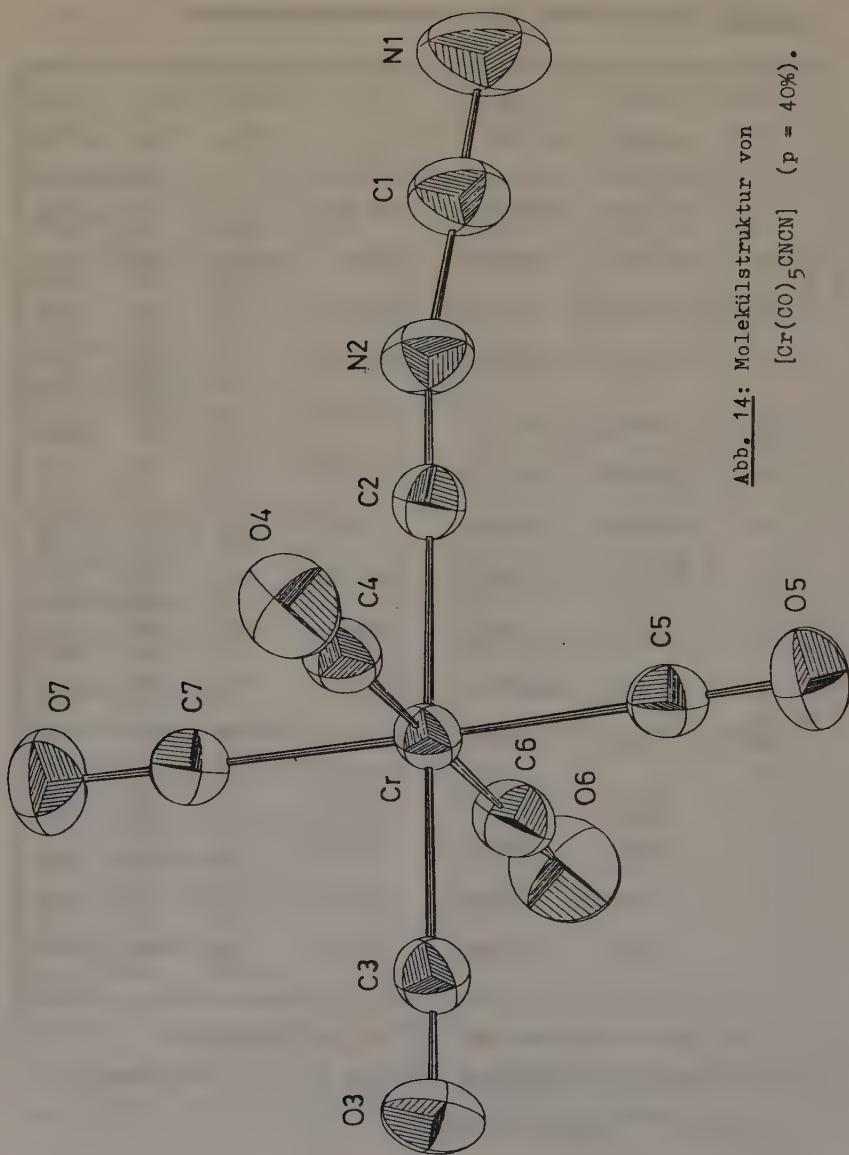


Abb. 14: Molekülstruktur von
 $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCN}]$ ($p = 40\%$).

wobei der Unterschied zwischen beiden Werten Δ_{c-t} *) als Maß für das relative σ -Donor-/ π -Akzeptor-Vermögen von L angesehen werden kann ³⁰⁰⁾. Wie entsprechenden Daten der Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ (Tab. 42) zu entnehmen ist, geben Δ_{c-t} -Werte von 0.06 - 0.09 Å den Einfluß typischer σ -Donorliganden wieder. Handelt es sich beispielsweise um ein Phosphan, Isocyanid oder Carben, so spielen verstärkt Cr-L- π -Wechselwirkungen eine Rolle, was zu kleineren d(Cr-C)-Differenzen ($\Delta_{c-t} \approx 0.01 - 0.05$ Å) führt. Bei Komplexen mit starken π -Akzeptoren L bestehen schließlich kaum noch signifikante Verzerrungen im $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment ($\Delta_{c-t} < 0.01$ Å).

Zu dieser Gruppe gehört auch $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCN}]$ (130), dessen Molekülstruktur in Abbildung 14 wiedergegeben ist. Während die Cr-CO-Bindungslängen in (130) im Mittel (1.905 Å) nur wenig kürzer sind als die im Hexacarbonylchrom (1.913 Å) ²⁸⁸⁾, beträgt der Cr-CN-Abstand lediglich 1.883(3) Å. Aufgrund dieser Strukturparameter ist CNCN somit in der Tat ein größeres π -Akzeptorvermögen als dem CO zuzuschreiben; möglicherweise ist es mit CS vergleichbar **).

Die CNCN-Einheit weicht mit einem Winkel am Isocyanid-N-Atom von $168.5(4)^\circ$ deutlich von einer linearen Anordnung ab. Signifikant unterschiedliche CN-Bindungslängen ($\Delta = 0.035$ Å) ergeben sich für die Cyan- und Isocyan-Funktion, die über eine C-N-Bindung mit erheblichen Doppelbindungsanteilen [$d(\text{CN}) = 1.280(6)$ Å] verknüpft sind. Ein d(CN)-Wert dieser Größenordnung [$1.28(1)$ Å]

*) $\Delta_{c-t} = d(\text{Cr-C})_{\text{cis}} - d(\text{Cr-C})_{\text{trans}}$; $\text{Cr}(\text{CO})_6$ als Bezugsverbindung.

**) Aufgrund von Fehlordnungsproblemen konnten für die Molekülstruktur von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CS}]$ keine Cr-C-Abstände angegeben werden ³⁰¹⁾.

Tab. 41: Abstände [$\text{\AA}$] und Bindungswinkel [$^\circ$]
(Standardabweichungen in Einheiten der
letzten Dezimalen in Klammern)

Cr-C2	1.883(3)	C2-Cr-C4	90.0(1)
Cr-C3	1.913(4)	C2-Cr-C5	88.2(2)
Cr-C4	1.898(3)	C2-Cr-C6	90.0(2)
Cr-C5	1.907(4)	C2-Cr-C7	90.6(2)
Cr-C6	1.911(3)	C3-Cr-C4	90.2(2)
Cr-C7	1.897(4)	C3-Cr-C5	90.7(2)
C1-N1	1.132(6)	C3-Cr-C6	89.9(1)
C1-N2	1.280(6)	C3-Cr-C7	90.5(2)
C2-N2	1.167(5)	C4-Cr-C5	90.0(2)
C3-O3	1.125(5)	C4-Cr-C7	89.7(2)
C4-O4	1.129(4)	C5-Cr-C6	90.2(2)
C5-O5	1.131(5)	C6-Cr-C7	90.0(2)
C6-O6	1.124(4)	Cr-C2-N2	178.9(3)
C7-O7	1.127(5)	Cr-C3-O3	179.3(3)
		Cr-C4-O4	179.4(4)
		Cr-C5-O5	179.4(3)
		Cr-C6-O6	179.1(3)
		Cr-C7-O7	178.6(3)
		C2-N2-C1	168.5(4)
		N2-C1-N1	178.7(5)

wurde interessanterweise auch beim kationischen Aminocarbon-
komplex $[(\text{OC})_5\text{CrCNet}_2]\text{BF}_4$ gefunden und als Hinweis für die Be-
teiligung der mesomeren Grenzform $\{(\text{OC})_5\text{Cr}=\overset{+}{\text{C}}=\text{Net}_2\}$ angesehen ³⁰²⁾.
Eine ähnliche, wenn auch weniger drastische Verkürzung der for-
malen N-C-Einfachbindung in $[(\text{OC})_5\text{CrC}\equiv\text{N}-\text{C}\equiv\text{Co}_3(\text{CO})_9]$ (1.354 $\text{\AA}$)
wurde als Indiz für den acetylenischen Charakter des Methylidin-
C-Atoms gewertet (s. Kap. IV.5.).

Abbildung 15 zeigt die Anordnung der Moleküle in der Elemen-

Tab. 42: Cr-C- und Cr-L-Abstände [$\text{\AA}$] ausgewählter Pentacarbonylchrom-Komplexe $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}]$

L =	d(Cr-L)	d(Cr-C) _t	$\bar{d}(\text{Cr-C})_c$	Δ_{c-t}
CO 288)	1.913(2)	1.913(2)	1.913	0
CNCN ^a	1.883(3)	1.913(4)	1.903	-0.010
CNNPPh ₃ ^b	2.031(3)	1.861(3)	1.895	0.034
CNNH ₂ ^c	2.000(3)	1.861(3)	1.890	0.029
CNC[Co ₃ (CO) ₉] ^d	1.961(4)	1.860(4)	1.892	0.032
CNEt ₂ ⁺ 302)	1.78(1)	1.98(1)	1.90	-0.08
C(Me)SMe 303)	2.020(3)	1.899(3)	1.910	0.011
C{OSi(SiMe ₃) ₃ }C ₄ H ₅ O 304)	2.033(7)	1.883(8)	1.900	0.007
C(NMe ₂){NC(OMe)Ph} 305)	2.135(4)	1.842(6)	1.880	0.038
NC-NEt ₂ 285)	2.063(3)	1.829(4)	1.893	0.064
NC ₅ H ₅ (py) 300)	2.194(4)	1.824(6)	1.902	0.078
OC ₄ H ₈ (THF) 306)	2.123(3)	1.812(5)	1.899	0.087
O ₂ CCF ₃ ⁻ 307)	2.133(4)	1.815(7)	1.896	0.081
P(CH ₂ CH ₂ CN) ₃ 308)	2.364(1)	1.876(4)	1.891	0.015
P(OPh) ₃ 309)	2.309(1)	1.861(4)	1.896	0.035
SbPh ₃ 310)	2.617(1)	1.865(3)	1.899	0.034
S=CMe ₂ 311)	2.377(4)	1.84(1)	1.90	0.06
S=PMe ₃ 312)	2.510(2)	1.815(8)	1.900	0.085

^a s. Tab. 41; ^b s. Kap. IV.2. ^c s. Kap. IV.3.

^d s. Kap. IV.5.

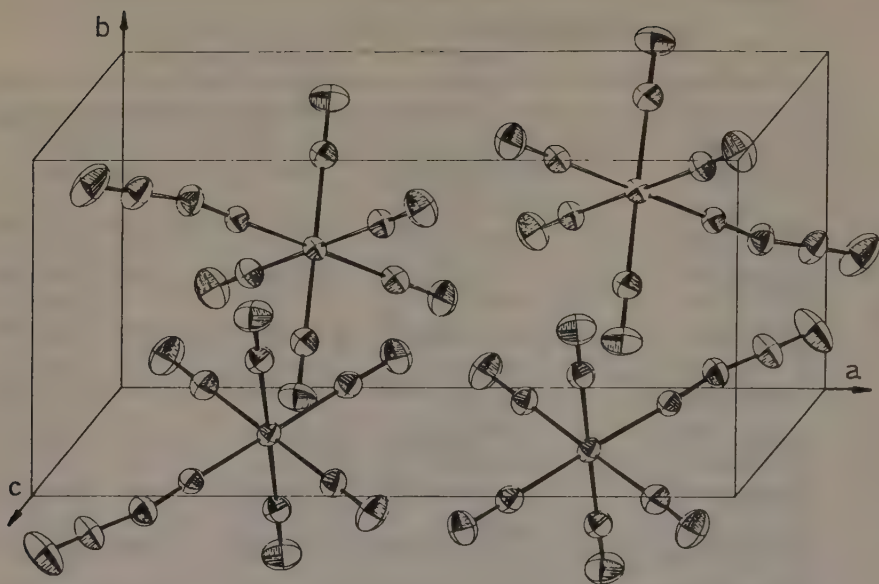


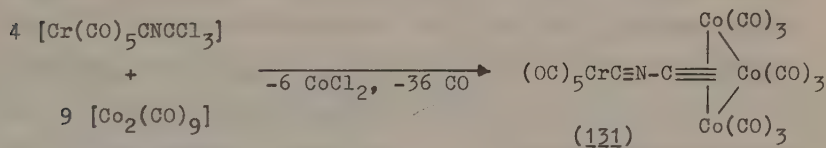
Abb. 15: Elementarzelle von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCN}]$.

tarzelle. Die berechneten intermolekularen Kontaktabstände liegen jeweils über der Summe der entsprechenden Van der Waals-Radien. Der kürzeste intermolekulare Abstand beträgt 3.18 Å.

IV.5. Molekül- und Kristallstruktur von Pentacarbonyl- (isocyanomethylidinenneacarbonylcyclotrikobalt)chrom

Durch Umsetzung von Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)-chrom ^{267,313)} mit Dikobaltoctacarbonyl konnte die metallorganische Clusterverbindung (131) synthetisiert werden, bei der eine C≡N-C-Einheit als μ_4 -Brücke zwischen einem Chrom- und drei Kobaltatomen fungiert ³¹⁴⁾:

(Gl. 61)



Verbindung (131), die als "permetalliertes Methylisocyanid" aufgefaßt werden kann, erscheint in zweierlei Hinsicht bemerkenswert : (a) als erstes "funktionelles" Isocyanid mit einem α -ständigen acetylenischen Kohlenstoff und

(b) als erster Enneacarbonyltrikobalt-Cluster mit einer funktionellen Stickstoffgruppierung am Methylidinen-C-Atom ³¹⁵⁾.

Um die aufgrund spektroskopischer und analytischer Daten vorgeschlagene Struktur zu beweisen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Experimentelles:

Geeignete Einkristalle von (131) wurden aus konzentrierter benzolischer Lösung (35°C) durch langsames Kristallisieren bei ca.

Tab. 43: Kristallographische Daten von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}\{\text{Co}_3(\text{CO})_9\}]$

Formel (Molekülmasse)	$\text{Co}_3\text{CrO}_{14}\text{NC}_{16}$ (659.0)
Habitus	sechseckige Blättchen
Abmessungen	0.6 x 0.3 x 0.15 mm
Raumgruppe, Kristallsystem	$P2_1/m$ (Nr. 11), monoklin
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$]	$a = 11.683(2)$, $b = 10.919(3)$, $c = 8.997(3)$; $\beta = 89.70(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1147.7 \text{ \AA}^3$
Moleküle/Zelle	$z = 2$
Dichte	$\rho_{\text{exp}} = 1.87(3)$ [$\text{CHBr}_3/\text{CHCl}_3$] $\rho_{\text{ber}} = 1.907 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu_{\text{L}}(\text{Ag-K}\alpha) = 13.6 \text{ cm}^{-1}$
Strahlung	$\text{Ag-K}\alpha$: $\lambda = 0.5596 \text{ \AA}$
Meßtemperatur	20°C
Meßbereich	$3^\circ \leq \vartheta \leq 18^\circ$
Meßgeschwindigkeit	$0.1^\circ/\text{sec}$
Reflexbreitenkorrektur	$\Delta\omega(\vartheta) = (1.0 + 0.2 \tan\vartheta)^\circ$
Anzahl der vermessenen Reflexe	7918
davon unabhängig (Gütefaktor)	1701 ($r = 0.0303$)
davon beobachtet	1701
Parameter (verfeinert)	178
Reflexe/Parameter	ca. 9.6
$F(000)$	640
R-Wert (R_w)	3.51% (3.41%)
Wichtungsschema	$w = 1/(\sigma^2(F_o) + 10^{-6} \cdot F_o^2)$

8°C erhalten ^{*)}. Filmaufnahmen ergaben monokline Symmetrie, wobei die Auslöschungsbedingungen die Raumgruppen $P2_1$ oder $P2_1/m$ anzeigten. Da die E-Werte-Statistik (SHELX-76) die Anwesenheit eines Inversionszentrums wahrscheinlich machte, wurden den weiteren Berechnungen die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/m$ zugrundegelegt.

Die Schweratomlagen konnten auf der Basis von 1701 unabhängigen Reflexintensitäten (Tab. 43) mit Hilfe direkter Methoden (SHELX-76) ermittelt werden. Nach Verfeinerung der Kobalt- und Chrompositionen ^{**)} ergab die nachfolgende Fouriersynthese die Lagen der restlichen Atome (O,N,C). Das so gewonnene Strukturmodell wurde dann in zwei Least-Square-Rechenzyklen isotrop (Cr, Co anisotrop) verfeinert. Durch die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren ^{***)} für sämtliche Atome konnte mit Hilfe des Blockdiagonal-Matrix-Verfahrens schließlich ein R-Wert von 3.51% ($R_w = 3.41\%$; s. Tab. 43) erreicht werden. Die Ortsparameter zeigten hierbei keinen Shift größer als $2/3\sigma$, was als ausreichendes Konvergenzkriterium gewertet wurde. Die maximale Restelektronendichte von $0.54 \text{ e/\AA}^3$ ließ sich in der Nähe der Kobaltatome lokalisieren. Die Isocyanid-Natur von (131) konnte durch einen "CN/NC-Test" bestätigt werden

$$R_{CN} - R_{NC} = +0.63\% .$$

^{*)} Für die Überlassung der Einkristalle von (131) danke ich Herrn Dr. F. Degel.

^{**)} Aufgrund der vorliegenden Stöchiometrie (Co_3Cr ; $z = 2$) besetzen die Chrom- wie auch zwei Kobaltatome die spezielle Lage (2e) mit der Punktsymmetrie m.

^{***)} Für die Atome auf der Spiegelebene m gilt: $U_{23} = U_{12} = 0$ ³¹⁶⁾.

Tab. 44: Atomparameter (mit Standardabweichungen) ^a

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11} U_{23}	U_{22} U_{13}	U_{33} U_{12}
Co1	3633.1(3)	3634.0(3)	2474.1(3)	309 24	347 -32	421 -15
Co2	2833.2(5)	2500	4628.9(5)	430 0	462 7	342 0
Cr	-1173.4(5)	2500	871.0(6)	251 0	406 -27	458 0
G1	3813(3)	3857(3)	510(4)	509 53	452 40	521 -3
O1	3922(3)	4015(3)	-718(3)	918 179	883 88	541 41
G2	2943(3)	5072(3)	2815(3)	580 42	457 -1	538 84
O2	2490(3)	5974(3)	2996(3)	1037 17	645 46	912 324
G3	5072(3)	3938(3)	3171(3)	442 61	458 -119	646 -55
O3	5950(2)	4135(3)	3615(3)	588 60	845 -298	1092 -138
G4	4076(4)	2500	5831(5)	565 0	737 -89	553 0
O4	4883(3)	2500	6529(4)	754 0	1132 -161	742 0
G5	1969(3)	3719(3)	5357(3)	700 -51	524 209	610 37
O5	1393(3)	4473(3)	5786(3)	1100 -86	828 404	1029 196
G6	2406(3)	2500	2600(4)	316 0	384 3	339 0
N	1351(3)	2500	1984(3)	331 0	421 -45	412 0
G7	421(3)	2500	1539(4)	358 0	412 -32	416 0
G8	-612(4)	2500	-1118(5)	439 0	536 33	502 0
O8	-247(3)	2500	-2291(4)	723 0	875 99	651 0
O9	-1214(3)	775(3)	820(3)	474 -29	446 -9	582 -18

Fortsetzung Tab. 44

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}^b	U_{22}	U_{33}
				U_{23}	U_{13}	U_{12}
O9	-1270(2)	-270(3)	751(3)	775 -86	565 63	995 -72
C10	-1577(4)	2500	2913(5)	470 0	481 19	502 0
O10	-1786(3)	2500	4144(4)	856 0	762 90	648 0
C11	-2699(4)	2500	292(4)	377 0	592 -49	575 0
O11	-3656(3)	2500	-40(4)	537 0	994 -110	902 0

^a Sämtliche Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren.

^b Die Standardabweichungen betragen $1-4 \cdot 10^{-4}$ (Co,Cr) bzw. $8-11 \cdot 10^{-4}$ (übrige Atome) Å².

Strukturbeschreibung und Diskussion:

Nach der Röntgenstrukturanalyse hat das Molekül im Festkörper eine kristallographische Symmetrieebene, die 13 der insgesamt 35 Atome enthält (vgl. Abb. 16). Der mittlere Co-Co-Abstand im verzerrten $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CN}$ -Tetraeder liegt mit 2.478 Å (s. Tab. 45) im für diesen Clustertyp üblichen Bereich von 2.45-2.50 Å³¹⁷⁾. Der Abstand der drei Kobaltatome zum apicalen C-Atom beträgt 1.896(1) Å. Deutlich kürzer sind dagegen die Co-C-Bindungslängen der als axial^{*)} und äquatorial klassifizierbaren Carbonylliganden [Mittelwerte: $\bar{d}(\text{Co}-\text{CO}_{\text{ax}}) = 1.823$ und $\bar{d}(\text{Co}-\text{CO}_{\text{eq}}) = 1.793$ Å]. Die CO-Abstände in den Co-C-O-Einheiten sind jedoch praktisch identisch und betragen im Durchschnitt 1.128 Å.

*) Axial bedeutet hier trans-ständig zur apicalen C-N-Bindung.

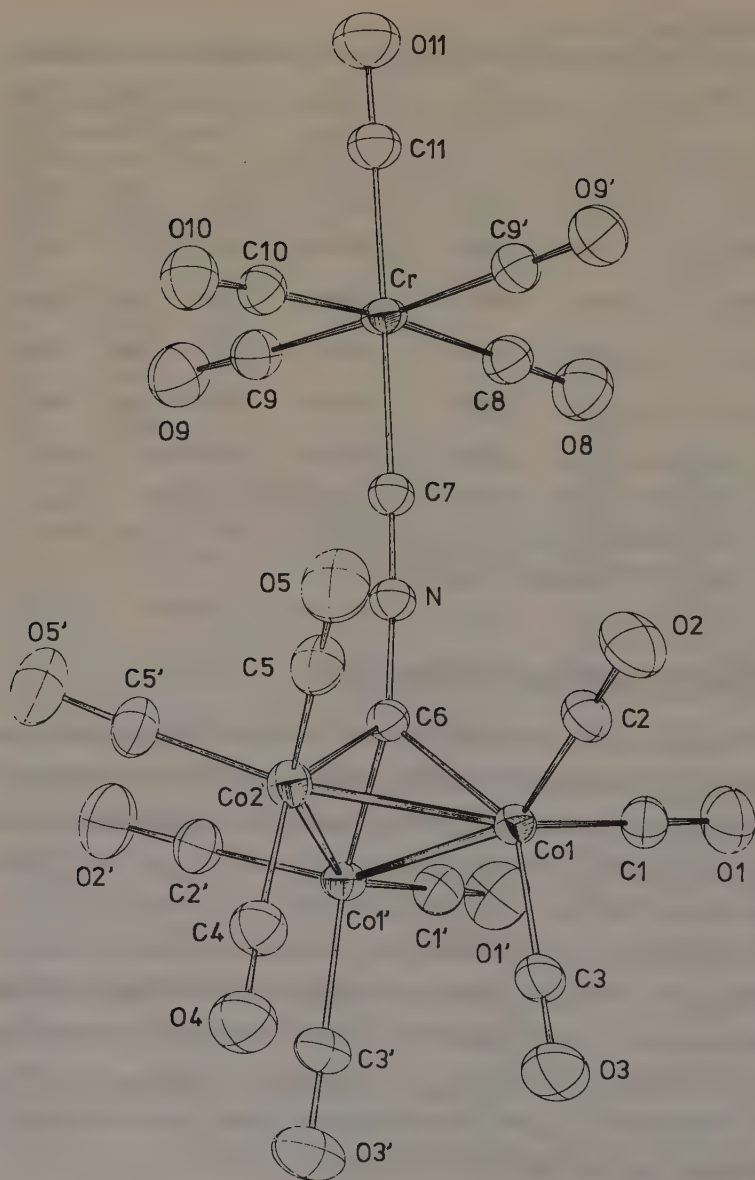


Abb. 16: Molekülstruktur von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}\{\text{Co}_3(\text{CO})_9\}]$ (p = 30%).

Tab. 45: Abstände [$\text{\AA}$] und Winkel [$^{\circ}$] mit Standardabweichungen

Co1-Co1'	2.476(1)	Co1-Co2-Co1'	59.9(1)
Co1-Co2	2.479(1)	Co2-Co1-Co1'	60.1(1)
Co1-C1 (eq)	1.795(3)	Co2-Co1-C6	49.1(1)
Co1-C2 (eq)	1.791(3)	Co1-Co2-C6	49.2(1)
Co1-C3 (ax)	1.827(3)	Co1-C6-Co2	81.7(1)
Co1-C6	1.897(3)		
Co2-C4 (ax)	1.815(5)	C1-Co1-C6	103.4(1)
Co2-C5 (eq)	1.792(4)	C2-Co1-C6	102.9(1)
Co2-C6	1.895(3)	C5-Co2-C6	101.6(1)
C1-O1 (eq)	1.125(4)		
C2-O2 (eq)	1.129(5)	C3-Co1-C6	142.6(1)
C3-O3 (ax)	1.124(4)	C4-Co2-C6	142.1(2)
C4-O4 (ax)	1.136(6)		
C5-O5 (eq)	1.131(5)	Co1-C6-N	131.7(1)
C6-N	1.354(5)	Co2-C6-N	129.7(3)
C7-N	1.160(5)	C7-N-C6	176.0(3)
Cr-C7	1.961(4)	Cr-C7-N	177.7(3)
Cr-C8	1.903(4)		
Cr-C9	1.885(3)	Mittelwerte:	
Cr-C10	1.894(4)		
Cr-C11	1.860(4)	Co-C-O	178
C8-O8	1.136(5)	Cr-C-O	178
C9-O9	1.145(4)	C-Cr-C (cis)	90
C10-O10	1.133(6)		
C11-O11	1.159(6)		

Im $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Teil spiegelt der trans-ständige CO-Ligand mit $d(\text{Cr}-\text{C11}) = 1.860(4) \text{ \AA}$ und $d(\text{C11}-\text{O11}) = 1.159(6) \text{ \AA}$ gegenüber $\overline{d}(\text{Cr}-\text{C})_{\text{cis}} = 1.892 \text{ \AA}$ und $\overline{d}(\text{C}-\text{O})_{\text{cis}} = 1.140 \text{ \AA}$ den trans-Einfluß eines typischen C-Isocyanids wider, das linear gebaut ist. An die normal lange $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung $(1.160(5) \text{ \AA})$ schließt sich die auffallend kurze N-C6-Bindung $1.354(4) \text{ \AA}$ an, die den sp-Charakter

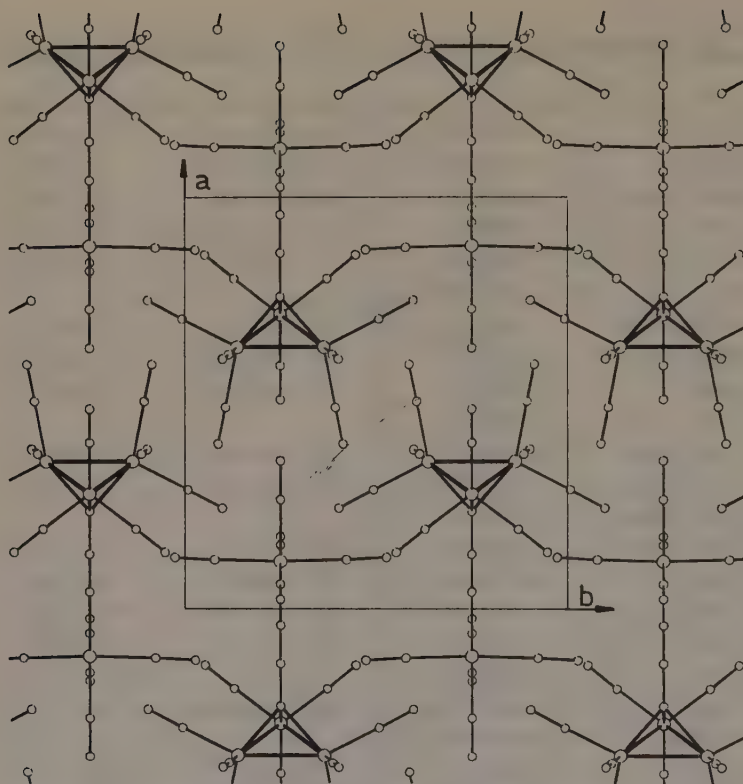
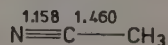
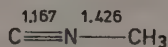
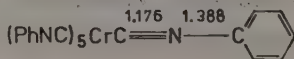
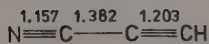
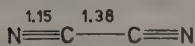


Abb. 17: Kristallstruktur von $(\underline{131})$; Projektion auf die ab-Ebene.

des Methylidin-C-Atoms deutlich zum Ausdruck bringt. Zum Vergleich sind die Geometrien von Verbindungen aufgeführt, in denen ein sp -C- oder N-Atom mit einem sp^n -hybridisierten ($n = 1-3$) Kohlenstoff verknüpft ist ^{318,319}:



Die Packung der Moleküle ist in Abbildung 17 dargestellt. Der kürzeste intermolekulare Abstand beträgt $3.13 \text{ \AA}$ ($O \cdots O$), so daß signifikante Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen auszuschließen sind.

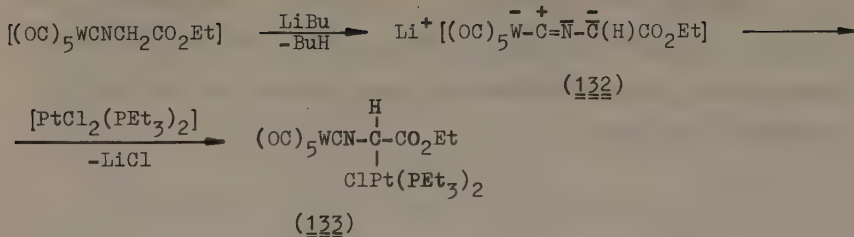
IV.6. Molekül- und Kristallstruktur von Pentacarbonyl[α -(Chloro-bis(triethylphosphan)platinio)isocyanessigsäureethylester]-wolfram

α -Metallierte Isocyanide $M-C(X)H-NC$ ($X = H, CO_2R, SO_2Ar$; $M = Li, Na, Cu$) haben als vielseitige Synthone einen Siegeszug durch die präparative organische Chemie angetreten ³²⁰). Dennoch sind diese Verbindungen, die entweder bei tiefer Temperatur erzeugt werden oder nur in geringer Stationärkonzentration vorliegen, keineswegs charakterisiert; lediglich die silylierten Derivate $H_{3-n}(SiR_3)_nCNC$ wurden isoliert ³²¹).

Durch Umsetzung von "in situ" erzeugtem deprotonierten Pentacarbonyl(isocyanessigester)wolfram (132) mit Halogenometallkomplexen konnten kürzlich erstmals entsprechende Übergangsmetall-derivate dargestellt werden (z.B. Gl. 62), von denen (133) besonders stabil und gut kristallisierbar ist ^{322,323}). Der 1,3-Dipol-Charakter des als Zwischenstufe formulierten "Metall-nitrilylids" (132) ist inzwischen durch zahlreiche Cycloadditionsreaktionen bestätigt worden ³²²⁻³²⁴).

Ziel der vorliegenden Kristallstrukturanalyse war es, die Konstitution von Komplex (133) zu beweisen sowie genügend genaue Bindungsparameter zu ermitteln.

(Gl. 62)



Experimentelles:

Röntgenphotographische Untersuchungen an Einkristallen ^{*)}, die aus einer konzentrierten THF/Petrolether-Lösung von (133) isoliert wurden, ergaben monokline Symmetrie; aus den beobachteten systematischen Auslöschungen ließ sich eindeutig die Raumgruppe $P2_1/c$ bestimmen. Da es nicht gelang, die kantigen Kristalle kugelförmig zu schleifen, wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt ^{**)}. Nach der üblichen Datenreduktion und Mittelung verblieben 2953 als signifikant eingestufte unabhängige Reflexintensitäten (Tab. 46), die als Grundlage für die Strukturanalyse dienten.

Aus einer 3D-Patterson-Synthese wurden mögliche Lagen der Schweratome (Pt,W) ermittelt und anschließend jeweils verfeinert. Durch eine Differenzen-Fouriersynthese, die auf dem "besten" Strukturmodell basierte, ließen sich die mittelschweren Atome (Cl,P) lokalisieren, so daß die Platin-Umgebung feststand. Weiteren ΔF -Projektionen konnten schließlich die Positionen aller Nichtwasser-

^{*)} Die Einkristalle wurden von Herrn Dipl.Chem. A. Völkl zur Verfügung gestellt.

^{**)} Bei Absorptionskoeffizienten von $\mu_L > 25 \text{ cm}^{-1}$ bringt eine Absorptionskorrektur eine signifikante Verbesserung; vgl. l.c. 325).

Tab. 46: Kristallographische Daten von (133)

Formel (Molekülmasse)	PtWClP ₂ O ₇ NC ₂₂ H ₃₆ (902.9)
Habitus	fahlgelbe Würfel
Abmessungen	0.3 x 0.3 x 0.35 mm
Raumgruppe, Kristallsystem	P2 ₁ /c (Nr.14), monoklin
Gitterkonstanten [Å]	a = 14.077(4), b = 9.353(3), c = 24.127(6); β = 97.75(2)°
Zellvolumen	V = 3147.6 Å ³
Moleküle/Zelle	z = 4
Dichte	ρ _{exp} = 1.89(2) ρ _{ber} = 1.905 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	μ _L (Ag-Kα) = 45.4 cm ⁻¹
Strahlung	Ag-Kα : λ = 0.5583 Å
Meßtemperatur	20°C
Meßbereich	3° ≤ θ ≤ 22°
Meßgeschwindigkeit	0.15°/sec
Reflexbreitenkorrektur	Δw(θ) = (0.9 + 0.2 tanθ)°
Anzahl der vermessenen Reflexe	8523
davon unabhängig (Gütefaktor)	4273 (r = 0.0324)
davon beobachtet [Kriterium]	2953 [I ≥ 2 σ(I)]
Parameter (verfeinert)	292
Reflexe/Parameter	ca. 10.1
F(000)	1720
R-Wert	5.97%

stoffatome entnommen werden, deren isotrope (Pt,W,Cl,P anisotrop) Verfeinerung in drei Rechenzyklen einen Übereinstimmungswert von $R = 0.07$ erbrachte. Obwohl eine in diesem Stadium erstellte ΔF -Synthese bereits die meisten Wasserstoff-Lagen erkennen ließ, wurde nur das am asymmetrischen Kohlenstoff C1 gebundene H1-Atom in die Atomliste aufgenommen. Die Ethyl-H-Koordinaten wurden dagegen mit Hilfe eines SHELX-76-Teilprogramms errechnet und die C_2H_5 -Gruppen im weiteren als "rigid body" berücksichtigt. Die blockweise Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren senkte den R-Wert schließlich auf 5.97%, wobei keine signifikanten Koordinatenshifts mehr erkennbar waren. Bei diesem Stand wurden die Berechnungen abgebrochen, was u.a. auch wegen der fehlenden Absorptionskorrektur sinnvoll erschien ^{*)}. Die maximale Restelektronendichte beträgt in Platin- und Wolframnähe ca. $1.7 \text{ e}/\text{\AA}^3$, ansonsten lag sie unter $0.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Strukturbeschreibung und Diskussion:

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die aufgrund analytischer und spektroskopischer Daten für (133) vorgeschlagene Molekülstruktur (s. Abb. 18). Hierin ist das Wolframatom pseudooktaedrisch von fünf CO-Liganden und dem α -Platinio-isocyanessigester umgeben. Dieser C-Isocyanidligand übt, wie aus den unterschiedlichen W-CO-Abständen für die cis- und trans-ständigen Carbonylgruppen [$\bar{d} = 2.02(2)$ bzw. $d = 1.96(3) \text{ \AA}$] ersichtlich, einen deutlichen trans-Einfluß aus. Die W-CN-Bindungslänge von $2.11(3) \text{ \AA}$ stimmt dabei praktisch mit denen in $[W(CNBut)_7][PF_6]_2$ ³²⁶⁾ und

*) Eine probeweise durchgeführte gewichtete Verfeinerung ergab für zwei C-Atome nicht-positivdefinite Temperatursausdrücke.

Tab. 47: Atomparameter (mit Standardabweichungen) ^a

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11} U_{23}	U_{22} U_{13}	U_{33} U_{12}
Pt	2314.8(5)	4202.4(7)	6827.5(4)	489 15	421 78	339 53
W	2842.1(6)	5042.9(10)	9120.7(5)	707 19	566 29	355 -114
Cl	2788(4)	6508(6)	7158(3)	920 -163	550 203	764 -139
P1	3600(4)	4398(6)	6328(3)	606 86	539 157	564 103
P2	1733(4)	1994(5)	6633(3)	657 -24	435 104	456 33
Cl	1181(13)	4467(19)	7338(12)	521 -5	558 37	492 49
H1	740(48)	3684(55)	7281(56)	647		
N	1594(12)	4595(16)	7908(10)	576 42	514 61	510 -53
C2	2013(14)	4716(21)	8336(12)	581 61	591 2	603 -51
C3	3629(16)	5408(23)	9842(13)	747 55	742 42	763 -58
O3	4061(12)	5611(18)	10269(9)	921 -50	939 40	784 -5
C4	3081(16)	2916(16)	9232(13)	884 1	682 -25	837 119
O4	3205(14)	1710(18)	9273(10)	1323 28	1013 -37	1242 56
C5	1658(13)	5001(24)	9490(10)	743 46	797 47	766 -7
O5	1008(12)	4975(19)	9729(8)	989 71	1082 225	975 65
C6	2643(17)	7158(16)	8948(12)	939 24	713 -3	834 73
O6	2499(14)	8347(17)	8867(9)	1379 38	982 47	1202 21
C7	4002(13)	5065(25)	8717(11)	760 -12	818 98	822 -94
O7	4695(11)	5019(20)	8522(8)	1003 -50	1131 189	944 -65
C8	611(15)	5728(22)	7118(13)	662 -51	548 45	600 -33

Fortsetzung Tab. 47

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11} ^b	U_{22}	U_{33}
				U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	176(10)	5534(15)	6609(8)	727 -29	728 -29	643 210
O2	519(10)	6793(17)	7397(8)	799 -113	759 119	716 88
C9	-384(17)	6715(25)	6340(13)	920		
C10	-657(19)	6280(29)	5770(14)	1216		
C11	4693(14)	4682(22)	6802(11)	771		
C12	4911(16)	3452(24)	7222(11)	944		
C13	3907(14)	3032(22)	5837(11)	718		
C14	4743(15)	3416(24)	5517(11)	885		
C15	3434(15)	5996(23)	5866(11)	780		
C16	2589(15)	5884(24)	5431(11)	850		
C17	1730(13)	959(21)	7285(10)	659		
C18	2705(14)	791(23)	7629(11)	838		
C19	2349(14)	797(21)	6191(11)	717		
C20	1845(15)	-669(23)	6061(11)	899		
C21	497(13)	2008(21)	6313(11)	616		
C22	412(15)	2711(23)	5733(12)	818		

^a Sämtliche Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren.

^b Die Standardabweichungen betragen $3-13 \cdot 10^{-4}$ (Pt,W),
 $21-52 \cdot 10^{-4}$ (Cl,P) bzw. $43-68 \cdot 10^{-4}$ (C,N,O,H) Å².

[Wl₂(CO)₂(CNBu^t)₃]³²⁷⁾ überein. Die Abmessungen in der nahezu linearen C≡N-C-Gruppierung (vgl. Tab.49) entsprechen den Erwartungen. Auch die Geometrie der am asymmetrischen C1-Kohlenstoff gebundenen Ethoxycarbonylfunktion zeigt keine Besonderheiten. Erwähnenswert ist lediglich, daß zwischen dem O2-Sauerstoff und vier benachbarten Wasserstoffatomen schwache intra- und intermolekulare Kontakte bestehen [$d(O \cdots H) = 2.65 - 2.73$ Å].

Tab. 48: H-Atomkoordinaten nach "Rigid Body"-Verfeinerung ^a

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
H2	-931	6927	6524	H16a	2530	6728	5202
H3	8	7553	6337	H16b	2024	5774	5610
H4	-1027	7003	5556	H16c	2663	5064	5202
H5	-1038	5434	5784	H17a	1478	22	7192
H6	-99	6061	5597	H17b	1321	1443	7512
H11a	4630	5547	7008	H18a	2654	252	7962
H11b	5221	4772	6590	H18b	2964	1719	7729
H12a	5492	3632	7470	H18c	3121	299	7409
H12b	4978	2584	7018	H19a	2992	635	6368
H12c	4387	3359	7436	H19b	2365	1272	5839
H13a	3353	2872	5566	H20a	2193	-1233	5824
H13b	4068	2167	6042	H20b	1202	-522	5880
H14a	4858	2653	5269	H20c	1829	-1159	6409
H14b	5307	3570	5782	H21a	125	2552	6544
H14c	4592	4275	5305	H21b	259	1046	6279
H15a	3995	6111	5684	H22a	-245	2724	5564
H15b	3356	6822	6092	H22b	786	2167	5503
				H22c	653	3672	5768

^a Sämtliche Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren.

^b H2-H6 gehören zur Ester-Ethylgruppe, H11a-H22c gehören zum C-Atom gleicher Nummerierung; $U_H = 647 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$.

Die Pt-C1-Bindungslänge ist mit $2,16(2) \text{ \AA}$ an der oberen Grenze des für Platin(II)-C(sp³)-Abstände ^{*)} typischen Bereichs von $2,01 - 2,19 \text{ \AA}$ angesiedelt (vgl. Tab. 50) und liegt damit deutlich über dem aus der Summe der Atomradien abgeleiteten Wert von $2,08 \text{ \AA}$ ³²⁸⁾. Eine Korrelation von Platin(II)-C(sp³)- mit Platin-

^{*)} Zum Vergleich: $d(\text{Pt(II)-C(sp}^2)) = 1,92 - 2,06 \text{ \AA}$;

$d(\text{Pt(II)-C(sp)}) = 1,75 - 1,98 \text{ \AA}$.

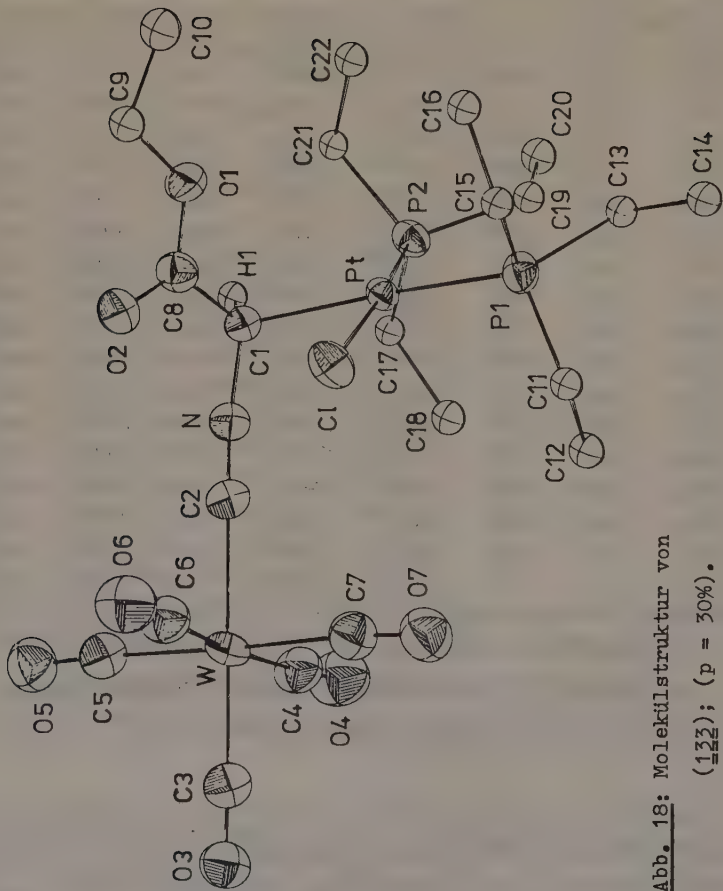


Abb. 18: Molekülstruktur von
($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$); ($p = 30\%$).

Tab. 49: Abstände [$\text{\AA}$], Winkel [$^\circ$] und nichtbindende Kontakte [$\text{\AA}$] ^a

W -C2	2.11(3)	W -C2-N	177(2)
W -C3	1.96(3)	C2-N -C1	172(2)
W -C4	2.03(2)	N -C1-C8	114(2)
W -C5	1.99(2)		
W -C6	2.03(2)	O1-C8-C1	113(2)
W -C7	2.01(2)	O2-C8-C1	123(3)
C2 -N	1.12(3)	O2-C8-O1	124(2)
C3 -O3	1.14(3)	C9-O1-C8	118(2)
C4 -O4	1.14(2)	O1-C9-C10	106(2)
C5 -O5	1.15(3)		
C6 -O6	1.14(2)	Pt-C1-N	109(1)
C7 -O7	1.14(3)	Pt-C1-H1	110(7)
N -C1	1.43(4)	Pt-C1-C8	107(2)
C1 -H1	0.96(6)		
C1 -C8	1.48(3)	Pt-P1-C11	110(1)
C8 -O1	1.31(3)	Pt-P1-C13	109(1)
C8 -O2	1.22(3)	Pt-P1-C15	123(1)
C9 -O1	1.46(3)	Pt-P2-C17	110(1)
C9 -C10	1.44(4)	Pt-P2-C19	120(1)
Pt -C1	2.16(2)	Pt-P2-C21	113(1)
Pt -C1	2.363(6)		
Pt -P1	2.313(7)	C1-Pt-C1	84.2(5)
Pt -P2	2.248(5)	C1-Pt-P2	87.0(5)
P1 -C11	1.81(2)	P1-Pt-P2	104.6(2)
P1 -C13	1.83(2)	P1-Pt-C1	84.2(2)
P1 -C15	1.86(2)		
P2 -C17	1.85(3)	Mittelwerte:	
P2 -C19	1.84(2)		
P2 -C21	1.81(2)	P -C -C	113
C11-C12	1.54(3)	C -P -C	104
C13-C14	1.53(3)	W -C -O	177
C15-C16	1.48(3)	C -W -C (cis)	90
C17-C18	1.51(3)		
C19-C20	1.56(3)		
C21-C22	1.54(4)		

Fortsetzung Tab. 49

intramolekulare Kontakte		intermolekulare Kontakte ^b	
O1...H1	2.43	O2...H17b ^I	2.65
Pt...H1	2.65	O2...H1 ^I	2.69
O2...H3	2.66	O7...H13b ^{II}	2.77
O2...H2	2.73	O5...H22b ^{III}	2.79
Cl...H11a	2.81	O5...H20b ^{III}	2.80
Cl...H15b	2.81	O7...H12b ^{II}	2.80

^a Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen in Klammern.

^b Symmetrieäquivalente Positionen: I: $\bar{x}, 0.5+y, 1.5-z$;
II: $1-x, 0.5+y, 1.5-z$; III: $x, 0.5-x, z+0.5$.

Phosphor(trans)-Bindungslängen, wie sie in Komplexen des Typs $\text{cis-}[\text{PtL}(\text{R}_x)(\text{PR}_3)_2]$ inklusive der Titelverbindung (133) gefunden wurde, zeigt zudem, daß der Platin-Phosphor-Abstand mit größer werdendem Platin-Kohlenstoff-Abstand abnimmt (s. Abb. 19). Die relativ große Streuung [Korrelationskoeffizient $r = 0.71$] der Werte ist wohl zum Teil auf sterische Faktoren, sowie vor allem auf die ungenaue Bestimmung der Pt-C-Bindungslängen zurückzuführen. Dagegen lassen sich die besser definierten Pt-Cl(trans)- und Pt-P-Abstände in $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)\text{L}]$ -Verbindungen beispielsweise deutlich signifikanter korrelieren ($r \approx 0.9$) ^{329,330}). Die beiden chemisch nicht äquivalenten Platin-Phosphor-Bindungen in (133) spiegeln in ihren Abständen den unterschiedlichen trans-Einfluß des Chloroliganden und der substituierten Alkylgruppe L wider:

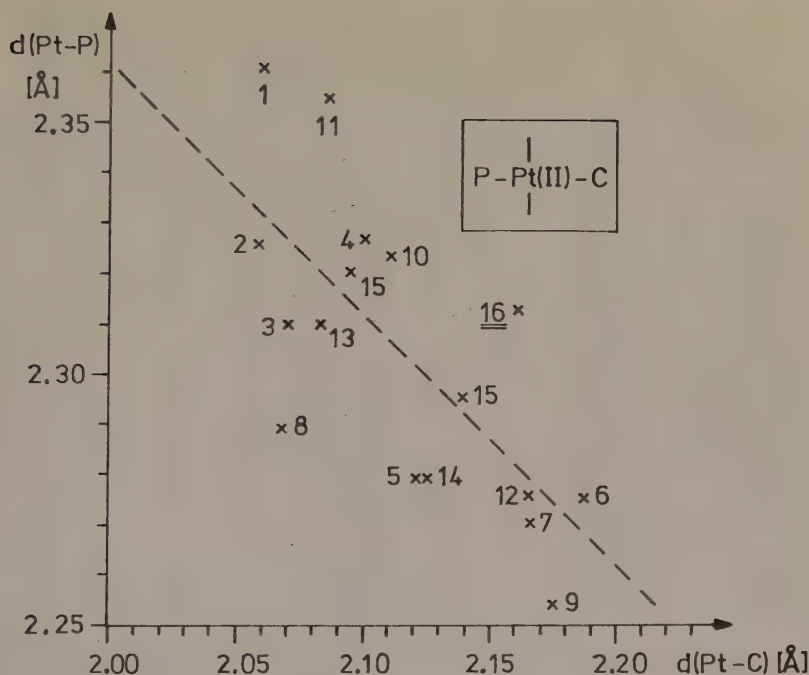
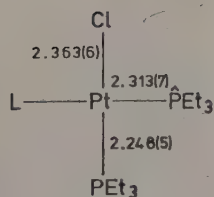


Abb. 19: Korrelation zwischen Pt-P(trans)- und Pt-C(sp³)-Abständen in Komplexen vom Typ cis-[PtL(R_X)(PR₃)₂];
Legende siehe Tab. 50.



Aus Vergleichsstrukturen 331,332):

$$\bar{d}(\text{Pt}-\text{Cl}) = 2.37(2) \text{ \AA}^*)$$

$$\bar{d}(\text{Pt}-\text{P}) = 2.24(2) \text{ \AA}^*)$$

$$\bar{d}(\text{Pt}-\hat{\text{P}}) = 2.33(2) \text{ \AA}$$

*) Genereller Bereich: $d(\text{Pt(II)}-\text{Cl}) = 2.29 - 2.42 \text{ \AA}$
 $d(\text{Pt(II)}-\text{P}) = 2.14 - 2.37 \text{ \AA}$

Tab. 50: Pt-C(sp³)-Bindungslängen [Å] von Platin(II)-Verbindungen

Nr. ^a	Verbindung (cis-Typ)	Verbindung ^c	d(Pt-C)
1	[PtCl(CF ₃ COCF ₂ Cl)(PPh ₃) ₂] ³³⁴⁾	[PtCl{CH(COMe) ₂ }(aoac)] ⁻ ³³⁹⁾	2.11(2)
2	[Pt(CF ₃) ₂ P(C ₆ F ₅ Me ₂) ₂] ³³⁴⁾	[PtCl(CH ₂ SiMe ₃)(PMe ₂ Ph) ₂] ³³⁴⁾	2.08(1)
3	[PtF{CH(CF ₃) ₂ }(PPh ₃) ₂] ³³⁴⁾	[PtCH ₂ CH=N(CMe ₃)O(CI)N(O)CMe ₃] ³⁴⁰⁾	2.07(2)
4	[PtMe{P(C ₆ F ₅ Me ₂) ₃ PF ₆] ³³⁴⁾	[PtCl(Me)(PPh ₃) ₂] ³⁴²⁾	2.08(1)
5 ^b	[Pt(o-CH ₂ C ₆ H ₄ CN)PF ₆] ₂ [BF ₄] ₂ ³³⁴⁾	[PtCl(Me)(PPh ₂ Me) ₂] ³⁴³⁾	2.08(1)
6 ^b	[PtCl(CF ₃)PF ₆] ³³⁴⁾	[PtCl(C ₂ F ₅)(PPh ₂ Me) ₂] ³⁴³⁾	2.01(1)
7	[PtMe ₂ (triphos)] ³³⁴⁾	[Pt(I-SO ₂)Me(PPh ₃) ₂] ³³⁴⁾	2.120(7)
8/9	[Pt(C ₆ H ₉)(CH ₂ COPh)(diphos)] ³³⁴⁾	[Pt(Me)(Se ₂ CNEt ₂)(PPh ₃)] ³⁴⁴⁾	2.11(3)
10	[PtCH(CF ₃)C(CF ₃)=C(Me)CH ₂ OMe(PEt ₃) ₂] ³³⁵⁾	[PtCl(CH ₂ CH=CH ₂)(PPh ₃) ₂] ³³⁴⁾	2.090(4)
11	[PtI(CH ₂ I)(PPh ₃) ₂] ³³⁶⁾	[PtCl(CH ₂ CN)(PPh ₃) ₂] ³⁴⁵⁾	2.08(1)
12	[PtMe ₂ (π-CH ₂ =CH-C ₆ H ₄ Ph ₂)] ³³⁷⁾	[PtH(CH ₂ CN)(PPh ₃) ₂] ³⁴⁵⁾	2.15(1)
13	[Pt(CF ₃) ₂ (π-CH ₂ =CH-C ₆ H ₄ Ph ₂)] ³³⁷⁾		
14	[PtCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ (PPh ₃) ₂] ³³⁸⁾		
15	[PtCH(COMe)CH ₂ CH(COMe)CH ₂ (PPh ₃) ₂] ³⁴¹⁾		
16	Titelverbindung (132)		

^a Legende zu Abb. 19.

^b $\overline{\text{PF}} = \text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPh}_2$

^c PR₃-Gruppen jeweils trans-ständig

Tab. 51: Abstände [$\text{\AA}$] der Atome von ausgewählten
"besten Ebenen" des Moleküls

Ebene ^a	Atom	Abstand	Ebene ^a	Atom	Abstand		
I	Pt	-0.012	II	W	-0.021		
	C1	0.044		C2	-0.026		
	P1	-0.013		N	0.016		
	P2	0.049		C3	0.018		
	C1	-0.054		O3	-0.002		
III	N	0.019	C4	0.027			
	C4	-0.015	O4	0.068			
	O4	-0.083	C6	0.064			
	C5	-0.024	O6	0.050			
	O5	0.023	IV	W	-0.005		
	C6	-0.043		C2	0.012		
	O6	-0.068		N	0.071		
	C7	-0.024		C3	0.037		
	O7	0.028		O3	0.053		
V	C1	-0.006		C5	-0.021		
	C8	0.021		O5	-0.041		
	O1	-0.005		C7	0.006		
	O2	-0.006		O7	-0.056		
Gleichung der "besten Ebene" ^b							
I: 0.6030x - 0.3876y + 0.6972z = 11.6146							
II: 0.8281x + 0.0524y - 0.5581z = -8.4290							
III: 0.5626x + 0.2008y + 0.8020z = 20.3734							
IV: -0.0952x + 0.9881y - 0.1204z = 1.7031							
V: 0.7954x + 0.3940y - 0.4606z = -5.0893							
Winkel zwischen Ebenen [°]							
I/II	85	I/III	35	I/IV	122	I/V	90
II/III	88	II/IV	88	II/V	21	III/IV	87
III/V	81	IV/V	68				

^a Proportional Z_i gewichtet; ^b x,y,z sind Koordinaten
in Richtung der orthogonalen Achsen a,b,c .

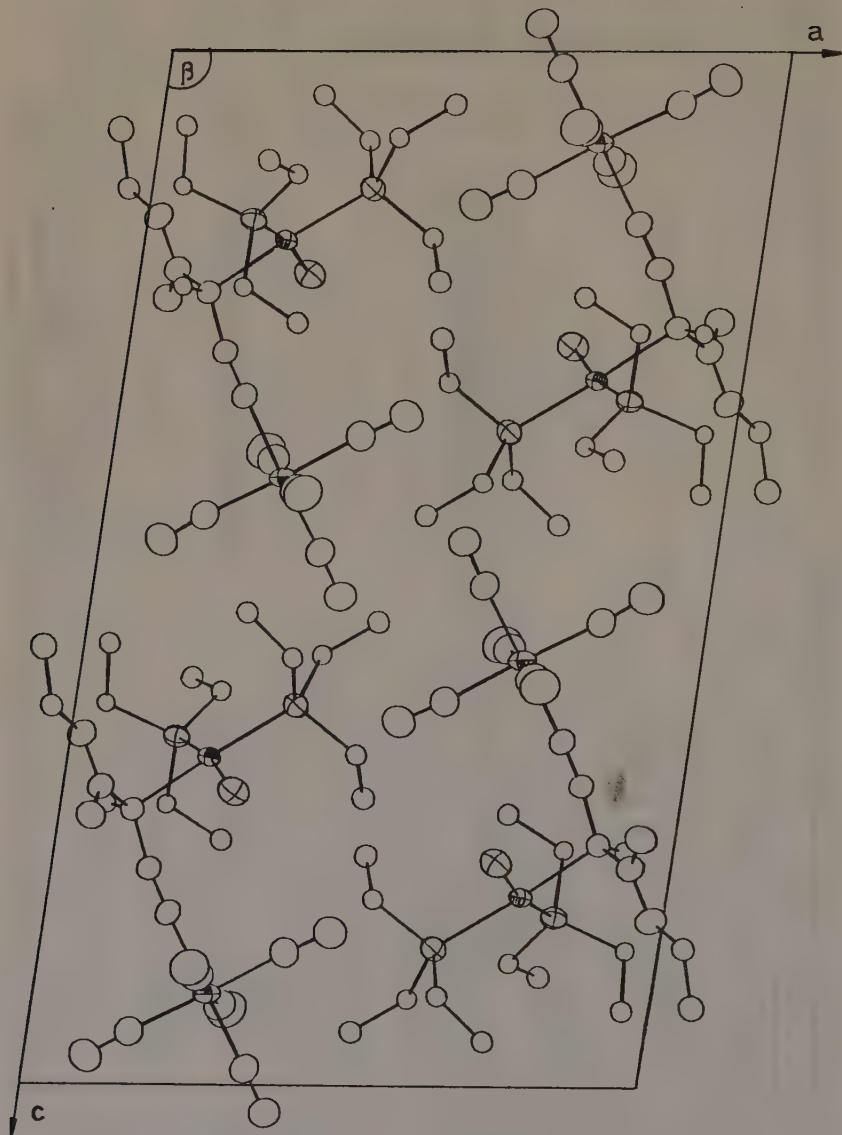


Abb. 20: Elementarzelle von $\underline{(133)}$; Projektion auf die ac -Ebene.

Die nahezu quadratisch planare Koordination des Platinatoms weist zudem eine leichte tetraedrische Verzerrung auf (vgl. Tab. 51), was offenbar durch sterische Wechselwirkungen zwischen beiden cis-ständigen PEt_3 -Liganden bedingt ist^{*)}. Daß sich die Ethylgruppen der benachbarten Phosphane abstoßen, zeigt auch der von den idealen 90° abweichende P1-Pt-P2-Bindungswinkel von $104.6(2)^\circ$. Die Abmessungen in den PEt_3 -Liganden [$\bar{d}(\text{P-C}) = 1.83(2)$ und $\bar{d}(\text{C-C}) = 1.53(2) \text{ \AA}$] bewegen sich im üblichen Rahmen^{331,332}).

Die Kristallstruktur von $[(\text{OC})_5\text{WONCH}\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}\}(\text{CO}_2\text{Et})]$ (133) (s. Abb. 20) baut sich aus diskreten Molekülen auf, die durch normale Van der Waals-Kontakte voneinander getrennt sind (Tab. 49).

^{*)} Der "cone angle" von PEt_3 wurde zu 132° bestimmt; s. l.c. 333).

C. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Arbeitsmethodik und Ausgangsverbindungen

Sämtliche Umsetzungen wurden routinemäßig unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt (Schlenk-Technik). Wenn die Aufarbeitung der Produkte an Luft erfolgen konnte, findet sich bei den jeweiligen Kapiteln ein Hinweis. Die verwendeten Lösungsmittel waren N_2 -gesättigt und je nach Art über Natriumsand, P_4O_{10} oder Molekularsieb (3 bzw. 4 Å, Fa. Merck - Darmstadt) getrocknet. Für chromatographische Trennungen fanden Kieselgel (0.2-0.5 mm, Fa. Merck) und Florisil (100-160 mesh, Fa. Merck) Verwendung. Photochemische Reaktionen wurden mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Typ TQ 150 der Fa. Original Hanau durchgeführt.

Die Spektren und sonstige physikalische Daten der beschriebenen Verbindungen wurden auf folgenden Geräten erhalten:

IR	ZEISS IMR-16 und IMR-25 Infrarot-Spektral- photometer BECKMAN IR-12 Doppelstrahl-Infrarot-Spek- trometer PERKIN-ELMER Mod. 621 Doppelstrahlphotometer
FIR	POLYTEC FIR 30 Fourier-Spektralphotometer BECKMAN IR 720A Fourier-Spektralphotometer
Raman	VARIAN Cary 82 Laser-Raman-Spektrometer (514.5 bzw. 647.1 nm)
UV	PERKIN-ELMER Mod. 320 Spectrometer
1H -NMR	JEOL JNM-PMX-60

^{31}P -NMR	JEOL JNM-PS-100 mit 12K-Nicolet-Rechner Typ 1080
MS	VARIAN Modell CH-5 (70 eV) VARIAN MAT 212 (70 eV)
Molmasse	KNAUER Dampfdruckosmometer ; Solvens CH_2Cl_2 .
DTG/DTA	NETZSCH STA Mod. 429; Referenz: Al_2O_3
Leitfähigkeit	WTW Mod. LF 39 mit Normmesszelle ($1\ \Omega^{-1}$); Solvens: Aceton p.a., $T = 18^\circ\text{C}$.
Schmelzpunkt	Heiztisch mit Mikroskop nach Kofler
Röntgenstruktur	PHILIPS PW 1100 Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator, Scintillationszähler, Impulshöhendiskriminator)

Zur Aufnahme der FIR-Spektren wurden Polyethylenpresslinge (PE) verwendet. Bei den ^1H -NMR-Messungen dienen die ^1H -Signale der jeweiligen Lösungsmittel als Bezugspunkt ³⁴⁶); die angegebenen chemischen Verschiebungen der Verbindungen δ sind auf TMS als Standard umgerechnet. Die ^{31}P -Resonanzen (40.49 MHz) sind auf 85%ige H_3PO_4 als externer Standard bezogen; in Richtung "tiefes Feld" wurden ihnen positive δ -Werte zugewiesen ³⁴⁷).

Die Bestimmung von C, H und N erfolgte mikroanalytisch im Institut für Anorg. Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg. Sonstige Analysen wurden im Labor von E. Pascher (Bonn) durchgeführt.

Die Herstellung einer ca. 0.08 molaren THF-Lösung von $\text{K}_{\text{x}}\text{Na}_{1-\text{x}}[\text{Fp}]$ erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von Ellis und Flom ³⁴⁸). Die hierfür und bei den Umsetzungen des Carbonylmetal-lats benutzten Reaktionsgefäße wurden vorher im Hochvakuum ausgeheizt.

Die verwendeten Ausgangsverbindungen wurden — sofern nicht im Handel erhältlich — nach Literaturvorschriften dargestellt und nach geeigneten Methoden gereinigt:

$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ ³⁴⁹), $[\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ ^{5,349}), $[\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ ⁵),
 $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2$ ³⁵⁰), $[\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{BF}_4]_2$
(M = Pt, Pd) ³⁴⁹), $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}=\text{S})(\text{PPh}_3)_2]$ ³⁵¹), $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ ³⁴⁹),
 $\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ ³⁴⁹), $[\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2]$ ³⁵⁰), $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ³⁵²),
 $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ³⁵³), $[\text{HgCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ³⁵⁴), $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ³⁵⁵),
 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ³⁵⁶), $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{nor}]$ ³⁴⁹), $[(\text{OC})_5\text{CrCNCOCF}_3]$ ²⁶⁷),
 $[(\text{OC})_5\text{CrCNC}_3]$ ³¹³), $[(\text{OC})_5\text{CrCNH}]$ ³⁴⁹), $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$ ³⁵⁷),
 $\{[(\text{OC})_5\text{CrCN}]_2\text{C}=\text{O}\}$ ²⁷⁵), $[\text{Fe}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ³⁴⁹),
 $[\text{Fe}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ³⁵), $[\text{FpC}(=\text{S})\text{SMe}]$ ³⁵⁸), $[\text{FpC}(=\text{S})\text{SFp}]$ ¹⁵),
 $[\text{Fp}]\text{BF}_4$ ³⁵⁹), $[\text{Fp}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ ³⁶⁰), FpCl ³⁶¹), FpI ³⁶²), RpI ³⁶³),
 $\text{PhN}=\text{C}=\text{CPh}_2$ ³⁶⁴).

2. Versuchsbeschreibungen

Analytische und sonstige physikalische Daten sind — soweit nicht unter der jeweiligen Vorschrift angegeben — in Tabellen zusammengefaßt.

2.1. Protonierung von $[\text{Fe}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{CO})_2\text{L}_2]$

(L = PPh_3 (12), PMe_2Ph (12))

a) η^2 -Dithiocarboxyl(dicarbonyl)bis(triphenylphosphan)eisentaetrafluoroborat, $[\text{Fe}(\eta^2\text{-CS}_2\text{H})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (20a)

Zu einer Suspension von 0.52 g (0.73 mmol) (12) in 40 ml Benzol tropft man unter starkem Rühren 0.1 ml etherische, 54%ige HBF_4 ; hierbei tritt eine Farbaufhellung von rot nach orange auf. Nach ca. 10 Min. wird filtriert und der Rückstand einmal mit 5 ml Et_2O ausgewaschen und kurz im Hochvakuum getrocknet. Das in etwa 80% Ausbeute erhaltene orange, pulverige Produkt ist bislang nur IR-spektroskopisch charakterisiert (Tab. 3, S.14). Es zersetzt sich — besonders in Lösung — sehr leicht, unter Bildung von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$. Befriedigend reproduzierbare Daten für Leitfähigkeit, Schmelzpunkt und C,H-Analyse konnten noch nicht erhalten werden.

$\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{BF}_4\text{FeO}_2\text{P}_2\text{S}_2$ (800.4)

Ber. %C: 58.52

%H: 3.90

Gef. %C: 58 - 63

%H: 4.1 - 4.5

b) η^2 -Dithiocarboxyl(dicarbonyl)bis(dimethylphenylphosphan)eisen-tetrafluoroborat, $[\text{Fe}(\eta^2\text{-CS}_2\text{H})(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]\text{BF}_4$ (20b)

Zu einer konzentrierten Dichlormethan-Lösung von 0.33 g (0.71 mmol) (19) gibt man unter Rühren bei 0°C 0.1 ml 54%ige $\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}$. In der gelborangen Lösung läßt sich das gebildete (20b) IR-spektroskopisch nachweisen (Tab. 3, S.14). Nach Abziehen des Solvens und Auswaschen des Rückstandes mit Ether verbleibt ein rötliches Pulver, das jedoch im IR-Spektrum veränderte $\nu(\text{CO})$ -Lagen [CH_2Cl_2 : 2015 u. 1960 cm^{-1}] sowie keine $\nu(\text{SH})$ -Bande mehr zeigt. Seine Analyse ergibt ca. 38 %C und 2.5 %H. Die Zersetzung von (20b) ließ sich auch nicht durch Verwendung von z.B. Toluol als Solvens oder durch Aufarbeiten bei -40°C verhindern.

2.2. Synthese von Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(dithiocarboxyl)-eisen, $[\text{Fc}(=\text{S})\text{SH}]$ (22)

Zu 125 ml einer auf -78°C gekühlten 0.08 molaren THF-Lösung von $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}[\text{Fc}]$ gibt man 0.8 ml CS_2 und tropft nach wenigen Min. eine Lösung von 10 mmol HCl in Ether dazu. Dann entfernt man das Solvens bei 0°C und trocknet den Rückstand kurz im Hochvakuum. Die vereinten Extrakte werden schließlich auf etwa 70 ml eingeeengt, mit dem gleichen Volumen Petrolether versetzt und auf -40°C gekühlt. Es bildet sich ein rotbrauner, mikrokristalliner Niederschlag von (22), der abfiltriert und kurz im Hochvakuum getrocknet wird; Ausbeute: 1.65 g (65% d.Th.). Der Komplex ist zwar gut löslich in THF, CCl_4 , CH_2Cl_2 und Benzol, wird darin jedoch

allmählich zersetzt. Im Festzustand ist (22) unter N_2 bei $-30^\circ C$ monatelang haltbar. IR- und 1H -NMR-Daten s. Tab. 4 (S.16).

2.3. Darstellung von μ_2 -[Dithiomethoxycarbonyl- $C(Fe^1):S(Cr^2)]$ -
2-pentacarbonyl-1-dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)eisen-chrom
[FpC(SMe)S{Cr(CO)₅}] (27)

In einer Bestrahlungsapparatur werden 0.33 g (1.50 mmol) Hexacarbonylchrom in 250 ml THF gelöst und 1 h lang mit einer Quecksilbertauchlampe photolysiert. Zu der gelben Lösung, die zu etwa 90% $[Cr(CO)_5THF]$ enthält *), gibt man portionsweise 0.35 g (1.30 mmol) $[FpC(=S)SMe]$. Nach 2 h Rühren unter Lichtausschluß wird die Reaktionslösung zur Trockne eingengt und der Rückstand bei $30^\circ C$ im Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird dann in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und über eine 3 cm hohe Schicht Florisil filtriert. Nach Zugabe von 5 ml n-Hexan wird das Filtrat im Wasserstrahlvakuum langsam eingengt, wobei (27) als oranges, mikrokristallines Pulver anfällt; Ausb.: 0.46 g (77% d.Th.). IR- und 1H -NMR-Daten siehe Tab. 5 (S.20).

2.4. Umsetzung von $[FpC(=S)SMe]$ (24) mit Octacarbonyldikobalt
Darstellung von Nonacarbonyl(methylmercaptomethylidin)-
cyclo-trikobalt, $[Co_3(CO)_9]CSMe$ (32)

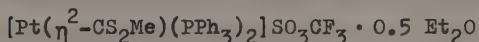
Zu 1.44 g (4.20 mmol) $Co_2(CO)_8$ in 30 ml Ether gibt man eine

*) Entspricht einer CO-Gasentwicklung von ca. 30 ml.

etherische Lösung von 0.56 g (2.10 mmol) (24). Es setzt fast sofort eine CO-Gasentwicklung ein, die ca. 1 h anhält. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen, die verbleibende klebrige, schwarze Masse mehrfach mit n-Pentan extrahiert und an Kieselgel/n-Pentan (15 x 3 cm) chromatographiert. Die violette Zone enthält 0.34 g (33% d.Th. bzgl. (24)) (32), das in Form schwarzvioletter, luftstabiler Blättchen isoliert wird. Mit CH_2Cl_2 lassen sich neben unumgesetzten Ausgangsstoffen zwei weitere Verbindungen eluieren, die bislang nicht sicher identifiziert werden konnten. IR- und ^1H -NMR-Daten siehe Tab. 6 (S.23).

2.5. Alkylierung von $[\text{M}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (M = Pt (9), Pd (10))

a) η^2 -Dithiomethoxycarbonylbis(triphenylphosphan)platin-trifluoromethylsulfonat-Diethylether-(2/1), (38a)



Man löst 0.62 g (0.78 mmol) (9) in 20 ml CH_2Cl_2 und gibt dann mittels Spritze 0.9 ml (0.82 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OMe}$ hinzu. Die ursprünglich rote Reaktionslösung färbt sich allmählich gelb. Nach 30 Min. wird das Solvens zur Trockne abgezogen und der gelbliche, oft wachsartige Rückstand mit 20 ml Et_2O versetzt. Nach 1-2 h Rühren wird der Ether abdekantiert und das nun gelbe, pulvrige Produkt ca. 6 h lang bei 50°C im Hochvakuum getrocknet. Das so dargestellte (38a) ist genügend rein und die Ausbeute nahezu quantitativ. Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ bei -40°C ist möglich, liefert jedoch wegen der Zersetzlichkeit von (38a) in Lösung zumeist kein reineres Produkt.

- b) η^2 -Dithioethoxycarbonylbis(triphenylphosphan)platin-tetrafluoroborat-Diethylether-(1/1), $[\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2\text{Et})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (38b)

Es werden Dichlormethan-Lösungen von 0.50 g (0.63 mmol) (9) und 0.13 g (0.68 mmol) $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ zusammengegeben und wie unter a) weiterverfahen. Der höhere Ether-Solvatgehalt (vgl. a,c,d) beruht darauf, daß (38b) nur bei Raumtemperatur getrocknet wurde.

- c) η^2 -Dithiomethoxycarbonylbis(triphenylphosphan)palladium-trifluoromethylsulfonat-Diethylether-(2/1), (39a)
 $[\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2\text{Me})(\text{PPh}_3)_2]\text{SO}_3\text{CF}_3 \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$

0.34 g (0.48 mmol) (10) werden in einer Mischung aus 20 ml CH_2Cl_2 und 1 ml CS_2 gelöst und die stöchiometrische Menge (0.55 ml) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OMe}$ zugetropft, wobei allenfalls eine geringe Aufhellung der dunkelorange Lösung feststellbar ist. Die Aufarbeitung erfolgt analog a).

- d) η^2 -Dithioethoxycarbonylbis(triphenylphosphan)palladium-tetrafluoroborat-Diethylether-(2/1), (39b)
 $[\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2\text{Et})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4 \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$

0.58 g (0.82 mmol) (10) wird in 20 ml CH_2Cl_2 unter Zugabe von 1 ml CS_2 gelöst und dann mit einer Dichlormethan-Lösung von 0.16 g (0.84 mmol) $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog a).

Die Komplexe (38,39) sind sehr hygroskopisch und mit Ausnahme

von (38b) nur wenige Tage beständig ($-30^{\circ}\text{C}/\text{N}_2$). IR- und ^1H -NMR-Daten siehe Tab. 7 (S.26).

2.6. Darstellung von Ferriodithiocarboxylato-Metallkomplexen

a) Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)-ferriodithiocarboxylato-S]ruthenium-Dichlormethan-(1/1),
 $[\text{FcC}(=\text{S})\text{SRp}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (41)

50 ml einer 0,08 molaren THF-Lösung von $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}[\text{Fc}]$ werden bei -60°C mit 0,3 ml CS_2 versetzt. Nach erfolgter Adduktbildung (1 - 2 Min.) gibt man unter Rühren portionsweise 1,4 g (4,0 mmol) RpI zu und läßt die Reaktionslösung innerhalb von 30 Min. auf etwa 0°C kommen. Bei dieser Temperatur wird dann das Solvens abgezogen und der Rückstand mit insgesamt 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf die Hälfte eingengt und anschließend über eine 3 cm dicke Schicht Florisil filtriert. Zum konzentrierten roten Filtrat gibt man 10 - 20 ml n-Hexan und kühlt auf -40°C . Es bildet sich 1,41 g (74% d.TH.) oranges, mikrokristallines (41), das Spuren von Fc_2 bzw. FcRp (IR-Spektrum !) enthalten kann. Diese lassen sich — allerdings unter erheblichen Ausbeuteverlusten — durch zweimaliges Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan}$ bei -40°C beseitigen. Durch Chromatographieren an Silicagel oder Al_2O_3 (neutral) [20 x 3 cm; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$ -Mischungen] konnte dagegen bislang keine saubere Abtrennung des Produkts erreicht werden; zudem wird (41) hierbei teilweise zersetzt. IR- und ^1H -NMR-Daten siehe Tab. 8 (S. 30).

Tab. 52: Analysen und physik. Daten der in Kap. 2.2.-2.6. beschriebenen Verbindungen

Verbindung	Farbe	Zp. [°C]	Summenformel	Mg gef. ber.	%C gef. ber.	%H gef. ber.
(22)	rotbraun	72-74	C ₈ H ₆ FeO ₂ S ₂	254 MS 254.12	37.80 37.81	2.33 2.38
(27)	orange	93-98	C ₁₄ H ₈ CrFeO ₇ S ₂	467 460.19	36.67 36.54	1.98 1.75
(32)	schwarzviolett	>72	C ₁₁ H ₃ Co ₃ O ₃ S	488 MS 488.00	27.59 27.07	0.57 0.62
(38a)	gelb	>130	C ₃₉ H ₃₃ P ₃ O ₃ P ₂ PtS ₃ ·0.5 (C ₂ H ₅) ₂ O	----- 997.00	49.45 49.39	3.79 3.84
(38b) ^a	gelb	>140	C ₃₉ H ₃₃ BF ₄ P ₂ PtS ₂ ·(C ₂ H ₅) ₂ O	----- 985.80	52.37 52.39	4.15 4.60
(38c)	orange	>110	C ₃₉ H ₃₃ P ₃ O ₃ P ₂ PdS ₃ ·0.5 (C ₂ H ₅) ₂ O	----- 908.30	52.80 54.22	4.20 4.22
(39b) ^b	orange	>120	C ₃₉ H ₃₃ BF ₄ P ₂ PdS ₂ ·0.5 (C ₂ H ₅) ₂ O	----- 860.06	57.29 57.26	4.70 4.69
(41)	orange	>85	C ₁₅ H ₁₀ FeO ₄ RuS ₂ ·CH ₂ Cl ₂	521 560.22	34.18 34.30	2.18 2.16
(43)	rotbraun	>45	C ₁₁ H ₁₄ FeO ₂ S ₂ Si	326 MS 326.31	40.73 40.49	4.80 4.32
(44)	braun	>75	C ₁₁ H ₁₄ FeO ₂ S ₂ Sn	418 MS ^c 416.91	32.27 31.69	3.47 3.38

^a %S gef.(ber.): 5.84 (6.50); $\Lambda_m = 135 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$.

^b $\Lambda_m = 125 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$;

^c bezogen auf 120 Sn.

b) Dicarboxyl(η -cyclopentadienyl)ferriodithiocarbonsäuretri-
methylsilylester, $[\text{FcC(=S)SSiMe}_3]$ (43)

Zum Addukt $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}[\text{FcCS}_2]$, das aus 100 ml 0.08 molarer THF-Lösung von $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}[\text{Fc}]$ und 0.6 ml CS_2 bei -60°C dargestellt wird, gibt man unter Rühren 1.2 ml (8.0 mmol) Me_3SiCl . Dann entfernt man das Kältebad und läßt die Reaktionslösung langsam auf ca. 0°C kommen, wobei es zur Abscheidung von KCl/NaCl kommt. Nach Abziehen des Solvens zur Trockne wird der Silylester portionsweise mit Petrolether (ca. 150 ml) extrahiert und die vereinigten dunkelroten Extrakte bis zur ersten sichtbaren Trübung eingeengt. Zur Isolierung des stark feuchtigkeitsempfindlichen Produkts kühlt man auf -40°C ; es bilden sich rotbraune Nadeln von (43), die abfiltriert und mit wenig n-Pentan ausgewaschen werden. Die Ausbeute nach Trocknen im Hochvakuum beträgt 1.88 g (72% d.Th.).

c) Dicarboxyl(η -cyclopentadienyl)ferriodithiocarbonsäuretri-
methylstannylester, $[\text{FcC(=S)SSnMe}_3]$ (44)

Die Darstellung erfolgt im gleichen Maßstab analog b) mit 1.59 g (8.0 mmol) Me_3SnCl . Ausb.: 2.94 g (88% d.Th.).

Charakteristische IR-Absorptionen siehe Tab. 9 (S.33).

2.7. Protonierung und Alkylierung von $[\text{FpC}(=\text{S})\text{SML}_n]$

$(\text{L}_n\text{M} = \text{Fp } (40), \text{Rp } (41))$

- a) μ_2 -[Dithiocarboxyl- $\text{C}(\text{Fe}^1):\text{S}(\text{Fe}^2)$] bis[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)eisen]-tetrafluoroborat, $[\text{FpC}(\text{SH})\text{SFp}]\text{BF}_4$ (45)

Zu einer Lösung von 0.43 g (1.00 mmol) (40) in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man bei 0°C mittels einer Spritze 0.2 ml etherische, 54%ige HBF_4 . Hierbei tritt ein Farbumschlag von rot nach braun auf und es scheidet sich teilweise Produkt ab. Nach ca. 10 Min. Rühren entfernt man das Solvens und wäscht den Rückstand mehrfach mit Et_2O . Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ bei -40°C ergibt 0.38 g (73% d.Th.) gelbbraunes, mikrokristallines (45).

- b) μ_2 -[Dithiocarboxyl- $\text{C}(\text{Fe}^1):\text{S}(\text{Ru}^2)$] -1,2-bis[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)]-eisen-ruthenium-tetrafluoroborat, $[\text{FpC}(\text{SH})\text{SRp}]\text{BF}_4$

Die Darstellung erfolgt analog a) ausgehend von 0.48 g (1.0 mmol) (41); für das salzartige, braune Produkt ($\Lambda_m = 134 \Omega^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$) konnten bislang keine befriedigenden Analysendaten erhalten werden.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{FeO}_4\text{RuS}_2$ (563.1)	Ber. %C: 32.00	%H: 1.97
	Gef. %H: 30-34	%H: 2.0-2.5

- c) μ_2 -[Dithiomethoxycarbonyl- $\text{C}(\text{Fe}^1):\text{S}(\text{Fe}^2)$] bis[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)eisen]-trifluorosulfonat, $[\text{FpC}(\text{SMe})\text{SFp}]\text{SO}_3\text{CF}_3$ (46)

Die Synthese erfolgt analog a) unter Verwendung von 0.11 ml (1.0 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OMe}$. Ausb.: 0.50 g (85% d.Th.).

d) μ_2 -[Dithiomethoxycarbonyl-C(Fe¹):S(Ru²)]-1,2-bis[dicarbonyl-(η -cyclopentadienyl)]-eisen-ruthenium-trifluorosulfonat,
[FpC(SMe)SRp]SO₃CF₃ (47)

Ansatz im 1mmol-Maßstab: 0.48 g (41) und 0.11 ml CF₃SO₂OMe;
Aufarbeitung analog a); Ausb.: 0.53 g (83% d.Th.).

IR- und ¹H-NMR-Daten siehe Tab. 10 (S.35).

2.8. Darstellung $\eta^2(C,S): \eta^1(S')$ -CS₂-verbrückter Zweikernkomplexe

a) μ_2 -[Carbondisulfid- $\eta^2-C,S(Pt^1): \eta^1-S'(Cr^2)$]-2-pentacarbonyl-1,1-bis(triphenylphosphan)-platin-chrom, [(Ph₃P)₂Pt(SCS)Cr(CO)₅] (49a)

In einer Bestrahlungsapparatur werden 0.33 g (1.50 mmol) Hexacarbonylchrom in 250 ml THF gelöst und für ca. 1 h mit einer Hg-Tauchlampe photolysiert. Zur gelben [Cr(CO)₅THF]-Lösung, die entsprechend einer CO-Entwicklung von ca. 30 ml etwa 0.0054 molar ist, gibt man 1.05 g (1.32 mmol) [Pt(η^2 -CS₂)(PPh₃)₂] (2), das hierzu kurz vor Gebrauch in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst wird. Nach 1 h Rühren unter Lichtausschluß wird die dunkelorange Reaktionslösung volumemäßig auf ein Drittel eingeeengt, mit 100 ml n-Pentan überschichtet und längere Zeit auf -40°C gekühlt. Dabei fällt (49a) in Form gelber, sich verfilzender Nadeln aus, die an Luft stabil sind. Obwohl zumeist analysenrein, empfiehlt es sich dennoch das so gewonnene Produkt nochmals in wenig CH₂Cl₂ aufzulösen und durch eine 3-5 cm hohe Florisil-Schicht zu filtrieren. Aus der gelborangen, fluoreszierenden Lösung wird nach Zugabe von n-Pentan/Ether (10+1) (49a)

in der Kälte wieder ausgefällt. Ausb.: 1.16 g (89% d.Th. bezogen auf (9)).

b) μ_2 -[Carbondisulfid- η^2 -C,S(Pt¹): η^1 -S'(W²)] -2-pentacarbonyl-1,1-bis(triphenylphosphan)-platin-wolfram,
[(Ph₃P)₂Pt(SCS)W(CO)₅] (49b)

Die Darstellung und Reinigung erfolgt analog a).

Ansatz: 0.58 g (1.65 mmol) W(CO)₆ und 1.21 g (1.52 mmol) (9);
Ausb.: 1.43 g (84% d.Th. bezogen auf (9)).

c) μ_2 -[Carbondisulfid- η^2 -C,S(Pd¹): η^1 -S'(Cr²)] -2-pentacarbonyl-1,1-bis(triphenylphosphan)-palladium-chrom
[(Ph₃P)₂Pd(SCS)Cr(CO)₅] (50a)

Synthese und Aufarbeitung gemäß Vorschrift a).

Ansatz: 0.33 g (1.50 mmol) Cr(CO)₆ und 0.92 g (1.30 mmol)
[Pd(η^2 -CS₂)(PPh₃)₂] (10); es empfiehlt sich, beim Auflösen von (10)
in CH₂Cl₂ etwa 1 ml CS₂ zuzusetzen.
Ausb.: 0.55 g (47% d.Th. bezogen auf (10)).

d) μ_2 -[Carbondisulfid- η^2 -C,S(Pd¹): η^1 -S'(W²)] -2-pentacarbonyl-1,1-bis(triphenylphosphan)-palladium-wolfram,
[(Ph₃P)₂Pd(SCS)W(CO)₅] (50b)

Synthese und Aufarbeitung gemäß Vorschrift a) bzw. c).

Ansatz: 0.58 g (1.65 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ und 1.06 g (1.50 mmol) (10);

Ausb.: 0.67 g (65% d.Th. bezogen auf (10)).

e) μ_2 -[Carbondisulfid- η^2 -C,S(Pt^1): η^1 -S'(Mo^2)]-2-pentacarbonyl-1,1-bis(triphenylphosphan)-platin-molybdän,
 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SCS})\text{Mo}(\text{CO})_5]$ (51)

0.55 g (0.69 mmol) (9) und 0.21 g (0.70 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{nor}]$ werden in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und ca. 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die konzentrierte Reaktionslösung wird dann auf eine Säule mit Florisil (15 x 3 cm) aufgetragen; mit n-Pentan/Dichlormethan (10:1) läßt sich nach ca. 20 ml Vorlauf eine geringe Menge $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]$ eluieren. Bei Verwendung von reinem CH_2Cl_2 als Laufmittel entwickelt sich eine dunkelgelbe Zone, die 0.20 g (51) (28% d.Th.) enthält.

f) μ_2 -[Carbondisulfid- η^2 -C,S(Fe^1): η^1 -S'(Pt^2)]-2-Chloro-1,1-dicarbonyl-1,2-bis[bis(triphenylphosphan)]-eisen-platin-tetrafluoroborat, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{SCS})\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (54a)

0.40 g (0.56 mmol) $[\text{Fe}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ und 0.47 g (0.28 mmol) $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{BF}_4]_2$ (53) werden in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und 30 Min. lang gerührt; die Reaktionslösung hellt sich dabei allmählich von dunkelrot nach orange auf. Man gießt sie dann unter starkem Rühren portionsweise in 150 ml Et_2O ein, wobei sich fast sofort ein gelboranges, luftstabilen Pulver abscheidet. Dieses

Tab. 52: Analysen und physik. Daten der in Kap. 2.7. und 2.8. beschriebenen Verbindungen

Verbindung	Farbe	Zp. [°C]	λ_m^a	Summenformel	Mg ber.	gef. ber.	%C ber.	gef. ber.	%H ber.	gef. ber.
(<u>45</u>)	gelbbraun	115-118	127	$C_{15}H_{11}BF_4Fe_2O_4S_2$	-----	517.88	34.31 34.79	1.93 2.14		
(<u>46</u>)	gelbbraun	145-148	129	$C_{17}H_{13}F_3Fe_2O_7S_3$	-----	594.18	34.75 34.36	2.22 2.21		
(<u>47</u>) ^b	gelb	>134	146	$C_{17}H_{13}F_3FeO_7RuS_3$	-----	639.40	31.68 31.93	1.99 2.05		
(<u>49a</u>) ^c	gelb	145-152	---	$C_{42}H_{30}CrO_5P_2Pt$	933 987.85	51.04 51.07	3.21 3.06			
(<u>49b</u>)	gelb	172-176	---	$C_{42}H_{30}O_5P_2PtW$	1154 1119.70	44.55 45.05	2.70			
(<u>50a</u>)	d.-orange	108-113	---	$C_{42}H_{30}CrO_5P_2Pd$	922 899.18	55.50 56.10	3.53 3.36			
(<u>50b</u>)	d.-orange	113-116	---	$C_{42}H_{30}O_5P_2PdW$	999 1031.03	49.05 48.93	3.03 2.93			
(<u>51</u>)	dunkelgelb	>100	---	$C_{42}H_{30}MoO_5P_2Pt$	-----	1031.80	48.98 48.89	3.41 2.93		
(<u>54a</u>)	gelborange	139-142	134	$C_{75}H_{60}BClF_4FeO_2P_4PtS_2$	-----	1554.51	57.82 57.95	4.11 3.89		
(<u>54b</u>) ^d	gelb	116-120	137	$C_{55}H_{52}BClF_4FeO_2P_4PtS_2$	-----	1306.23	50.58 50.57	4.30 4.01		

^a $\Omega^{-1}mol^{-1}cm^2$ (Aceton, $T = 18^\circ C$); ^b gef.(ber.): %S: 15.00 (15.04); %Fe: 8.61 (8.73);

^c gef.(ber.): %Pt: 19.70 (19.75); %P: 6.31 (6.27); %S: 5.95 (6.49); %Cr: 4.64 (5.26);

^d gef.(ber.): %P: 9.68 (9.48).

wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausb.: 0.80 g (97% d.Th.).

Komplex (54a) läßt sich durch Umkristallisieren aus Aceton/Petrol-ether bzw. $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ auch in Form oranger Nadeln erhalten, was allerdings (aufgrund seiner Labilität in Lösung) die Ausbeute erheblich reduziert.

g) μ_2 -[Carbondisulfid- $\eta^2\text{-C}_2\text{S}(\text{Fe}^1): \eta^1\text{-S}'(\text{Pt}^2)$]-2-chlorobis(triphenylphosphan)-1,1-dicarbonyl-1-bis(dimethylphenylphosphan)-eisen-platin-tetrafluoroborat, $[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{SCS})\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (54b)

Die Darstellung erfolgt analog f) mit 0.33 g (0.70 mmol)

$[\text{Fe}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ und 0.59 g (0.35 mmol) (53).

Ausb.: 0.75 g (82% d.Th.) gelbes, analysenreines Pulver.

IR- und Ramandaten für (49, 50) siehe Tab. 11 (S.45) u. Tab. 12 (S.47).

IR-Daten für (54) siehe Tab. 13 (S.48).

^{31}P -NMR-Daten für (49) siehe Tab. 14 (S.50).

2.9. Umsetzung von $[\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ mit $[\text{Fp}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$

Es werden 0.15 g (0.50 mmol) $[\text{Fp}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ und 0.40 g (0.50 mmol) (9) in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und 2 h lang gerührt. Danach wird die dunkelbraune Lösung an Luft über Cellulose filtriert und auf ein Volumen von etwa 10 ml gebracht. Zugabe von Et_2O und Abkühlen auf -30°C bewirkt die Fällung goldgelber Kristalle von $[\text{Fp}(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$,

die sich oberhalb 248°C zersetzen und in Aceton eine molare Leitfähigkeit von $\Lambda_m = 137 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$ zeigen. Ausb.: 0.19 g (65% d.Th.).

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{FeO}_2\text{P}_2$ (584.2)	Ber. %C: 51.40	%H: 3.45
	Gef. %C: 51.67	%H: 3.57

2.10. Darstellung von Metallodithiocarboxylato-S,S'-Metallkomplexen

Die Aufarbeitung der im folgenden beschriebenen Rohprodukte kann mit Ausnahme von (63,64) an Luft erfolgen.

a) Umsetzung von $[\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (9) mit Methyljodid

Man löst äquimolare Mengen von (9) und MeI in Benzol. Die Reaktionslösung dunkelt erst kontinuierlich und gewinnt nach ca. 3 h die anfängliche orangerote Farbe wieder zurück. Nach Abziehen des Solvens wird das zurückbleibende dunkelgelbe Pulver mit Hexan gewaschen und danach aus Aceton/Petrolether umkristallisiert. Es lassen sich gelbe Kristalle der Zusammensetzung $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IPt}(\text{CS}_2)\text{-Pt}(\text{PPh}_3)_2]\text{I} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C=O}$ (36) in 30-40%iger Ausbeute isolieren.

b) Umsetzung von (9) mit 1,1-Diodethan

Analog Vorschrift a) ist aus (9) und $\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2$ gelbes, mikrokristallines $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IPt}(\text{CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$ (37) in ca. 50% Ausbeute erhältlich.

Effektivere Darstellungsmethoden für (36) bzw. (37) stellen

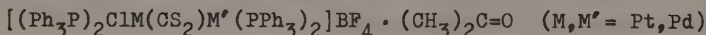
die 1:1-Umsetzung von (9) mit $[\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ in CH_2Cl_2 und die Metathese von (65a) mit überschüssigem LiI in $\text{EtOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ dar (vgl. dazu g) und h)).

c) [Chlorobis(triphenylphosphan)platiniodithiocarboxylato-S,S']-bis(triphenylphosphan)platin-tetrafluoroborat-Dichlormethan-(3/1)
 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4 \cdot 1/3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (58)

Man gibt 0.48 g (0.60 mmol) (9) und 0.51 g (0.30 mmol)
 $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{BF}_4]_2$ — jeweils gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 — bei Raumtemperatur zusammen. Nach 15 Min. Rühren wird die nun gelbe Lösung über Cellulose filtriert und zur Hälfte eingengt. Zugabe von Et_2O bewirkt die Fällung luftstabiler, gelber Kristalle. Nochmaliges Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ führt zu 0.93 g (93% d.Th.) analysenreinem (58). Thermogravimetrisch ist ein Gewichtsverlust von 1.63% bei 190°C nachweisbar, der 0.32 mol CH_2Cl_2 entspricht.

$\text{C}_{73}\text{H}_{60}\text{BClF}_4\text{P}_4\text{Pt}_2\text{S}_2 \cdot 1/3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1666.0)	Ber. %C: 52.87	%H: 3.67
	Gef. %C: 52.75	%H: 3.59

d) Allgemeine Darstellungsvorschrift für (58) - (61)



Man löst 2 mmol $[\text{M}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ und 1 mmol $[\text{M}'(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{BF}_4]_2$ in 80 ml Dichlormethan und rührt etwa 20 Min. lang. Dann wird die nun gelbe Reaktionslösung durch Cellulose filtriert und zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird zweimal aus Aceton/Petrol-ether umkristallisiert. Es resultieren gelbe Nadeln in 90-70% Aus-

beute (58)-(61) ; nach den C,H-Analysen und ^1H -NMR-Spektren enthalten die Komplexe jeweils ein Mol Aceton pro Formeleinheit.

e) [Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)ferriodithiocarboxylato-S,S']-bis(triphenylphosphan)platin-tetrafluoroborat,
 $[\text{Fp}(\text{CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (63)

Zu 25 ml einer 0.08 molaren THF-Lösung von $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}[\text{Fp}]$ gibt man bei -60°C 0.3 ml CS_2 und trägt danach spatelweise 1.68 g (1.0 mmol) $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{BF}_4]_2$ ein. Beim langsamen Erwärmen auf 0°C entsteht allmählich eine hellorange Suspension. Man zieht bei dieser Temperatur das Solvens ab, nimmt den Rückstand in 50 ml CH_2Cl_2 auf und filtriert über Cellulose. Nach Einengen der gelbbraunen Lösung auf die Hälfte kristallisiert das Produkt bei Zugabe von n-Hexan in der Kälte. Es werden 1.61 g (76% d.Th.) gelbe Blättchen von (63) isoliert, die bei Lichtausschluß unter Inertgasatmosphäre unbegrenzt haltbar sind.

f) [Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)ferriodithiocarboxylato-S,S']-bis(triphenylphosphan)palladium-tetrafluoroborat,
 $[\text{Fp}(\text{CS}_2)\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (64)

Die Darstellung erfolgt analog Vorschrift e) mit 1.51 g (1.00 mmol) $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{BF}_4]_2$. Ausb.: 1.2 g (62% d.Th.).

g) [Chlorobis(triphenylphosphan)platiniodithiocarboxylato-S,S']-bis(triphenylphosphan)platin-chlorid,
 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ (65a)

Man gibt 0.4 g (0.5 mmol) cis-[PtCl₂(PPh₃)₂] und 0.4 g (0.5 mmol) (9), jeweils gelöst in 20 ml CH₂Cl₂, zusammen. Die nur allmählich gelb werdende Lösung wird mindestens 2 h lang gerührt und nach Filtrieren über Cellulose auf die Hälfte eingeeengt. Das nach Versetzen mit Ether (5 - 8 ml) und Kühlen auf -30°C ausfallende Rohprodukt wird abfiltriert und nochmals aus CH₂Cl₂/Et₂O unter PPh₃-Zusatz umkristallisiert. Es bildet sich 0.69 g (87% d.Th.) analysenreines (65a) in Form gelber Nadeln.

Eine weitere Synthesemethode besteht in der Umsetzung konzentrierter THF-Lösungen von (9) und HgCl₂ im Molverhältnis 2:1. Hierbei ist ein sofortiger Farbumschlag von rotorange nach schwarzgrün zu beobachten, der durch die Abscheidung von feinverteiltem Quecksilber bedingt ist. Nach 10 Min. Rühren läßt man den Hg-Niederschlag absitzen, dekantiert die darüberstehende nun gelbe Lösung ab und engt sie zur Trockne ein. Das zurückbleibende Rohprodukt wird in CH₂Cl₂ aufgenommen und wie oben beschrieben gereinigt; die Ausbeute ist nahezu quantitativ. In polaren organischen Solventien zersetzt sich (65a) allmählich in PPh₃ und (66) (s.u.).

h) [Bromobis(triphenylphosphan)platiniodithiocarboxylato-S,S']-bis(triphenylphosphan)platin-bromid,
 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]\text{Br}$ (65b)

Man erhitzt eine Mischung aus 0.32 g (0.20 mmol) des Chloro-

komplexes (65a) und 0.6 g (6.9 mmol) LiBr gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 und 40 ml EtOH (96%ig) ca. 1 h lang unter Rückfluß, wobei keine Schutzgasatmosphäre erforderlich ist. Nach Abkondensieren des Lösungsgemisches nimmt man den Rückstand in wenig Dichlormethan auf und schüttelt die Lösung einmal mit Wasser aus. Die über MgSO_4 getrocknete konzentrierte organische Phase wird mit Ether bis zur ersten erkennbaren Trübung versetzt und auf -30°C gekühlt. Es bilden sich 0.3 g (94% d.Th.) gelbe Nadeln von (65b).

Dieser Komplex läßt sich ebenso durch 1:1-Umsetzung von (9) mit $\text{cis-}[\text{PtBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ analog Vorschrift g) in ca. 80% Ausbeute darstellen.

i) Bis[{Chlorobis(triphenylphosphan)platiniodithiocarboxylato-S,S'}]-bis(triphenylphosphan)platin]-tetrachlorocobaltat,
 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{CoCl}_4]$ (65c)

0.16 g (0.20 mmol) $[\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (9) und 0.34 g (0.52 mmol) $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ werden 1 h lang in 30 ml CH_2Cl_2 gerührt. Dann engt man die dunkelgrüne Reaktionslösung zur Trockne ein und wäscht den schwarzgrünen Rückstand mehrmals mit Et_2O . Durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Petrolether werden 0.10 - 0.18 g (15 - 27% d.Th. bezogen auf (9)) hellgrüne Nadeln von (65c) erhalten.

Dieser Komplex ist ebenso durch Umsetzung von (65a) mit einer Chlorokobalt-Quelle wie $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ im Molverhältnis 2:1 zugänglich (Solvens: CH_2Cl_2).

Die Anwesenheit von CoCl_4^{2-} geht aus dem UV-Spektrum ¹⁵⁰⁾ (CH_2Cl_2) hervor :

Tab. 54: Analysen und physik. Daten der in Kap. 2.10. beschriebenen Verbindungen

Verbindung	Farbe	Zp. [°C]	Λ_m^a	Summenformel	MG	%C ber.	gef. %H ber.
(<u>26</u>)	gelb	>150	63 ^b	$C_{73}H_{60}I_2P_4Pt_2S_2 \cdot C_3H_6O$	1827.4	49.66 49.95	3.65 3.64
(<u>27</u>)	gelb	>280	<1	$C_{55}H_{45}I_2P_3Pt_2S_2$	1507.0	43.95 43.84	3.23 3.01
(<u>28</u>)	gelb	257-260	154	$C_{73}H_{60}BClF_4P_4Pt_2S_2 \cdot C_3H_6O$	1695.8	53.99 53.83	3.95 3.92
(<u>29</u>)	gelb	208-213	147	$C_{73}H_{60}BClF_4P_4PdPtS_2 \cdot C_3H_6O$	1607.1	57.04 56.80	4.17 4.14
(<u>60</u>)	gelb	191-196	139	$C_{73}H_{60}BClF_4P_4PdPtS_2 \cdot C_3H_6O$	1607.1	57.06 56.80	4.12 4.14
(<u>61</u>)	gelb	158-163	143	$C_{73}H_{60}BClF_4P_4Pd_2S_2 \cdot C_3H_6O$	1518.5	59.69 60.11	4.32 4.38
(<u>62</u>) ^c	gelb	174-176	131	$C_{44}H_{35}BF_4FeO_2P_2PtS_2$	1059.6	49.96 49.88	3.23 3.33
(<u>64</u>)	gelb	163-165	132	$C_{44}H_{35}BF_4FeO_2P_2PdS_2$	970.9	54.09 54.43	3.58 3.63
(<u>65a</u>)	gelb	133-135	68 ^b	$C_{73}H_{60}Cl_2P_4Pt_2S_2$	1586.4	55.46 55.27	3.97 3.81
(<u>65b</u>)	dunkelgelb	190-195	73 ^b	$C_{73}H_{60}Br_2P_4Pt_2S_2$	1675.3	51.70 52.34	3.65 3.61

Fortsetzung Tab. 54

Verbindung	Farbe	Zp. [°C]	Λ_m^a	Summenformel	MG	%C gef. ber.	%H gef. ber.
(<u>65c</u>)	hellgrün	>170	140 ^b	$C_{146}H_{120}Cl_6CoPt_4S_4$	3302.6	52.95 53.10	3.78 3.66
(<u>66</u>)	hellgelb	210-215	<1	$C_{55}H_{45}Cl_2P_3Pt_2S_2$	1324.1	49.50 49.89	3.40 3.43
(<u>67a</u>) ^d	gelborange	226-230	<1	$C_{55}H_{45}Cl_2P_3PdPtS_2$	1235.4	53.30 53.47	3.69 3.67
(<u>67b</u>)	orange	228-232	<1	$C_{55}H_{45}Br_2P_3PdPtS_2$	1324.3	49.91 49.88	3.49 3.43
(<u>68</u>) ^e	rotbraun	150-155	<10	$C_{55}H_{45}Cl_2WIP_3PtS_2$	1187.7	55.60 55.62	3.84 3.82

a $\Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$ (Aceton, T = 18°C). b Reaktion in Aceton: $[L_M-L'] + X^- \rightleftharpoons [L_M-X] + L'$

c gef. (ber.): %S: 5.77 (6.05); %Fe: 5.07 (5.27); %Pt: 17.90 (18.41);

d gef. (ber.): %S: 5.14 (5.19); %Cl: 6.12 (5.74); %Pt: 15.30 (15.79); %Pd: 8.57 (8.61);

e gef. (ber.): %W: 5.36 (4.94); %Pt: 16.10 (16.43).

λ [nm]	ϵ [dm ² mol ⁻¹]	
695	$6.7 \cdot 10^2$	] von $[\text{CoCl}_4]^{2-}$
670	$5.6 \cdot 10^2$	
635	$3.8 \cdot 10^2$	
615	Sch	
425	$1.8 \cdot 10^3$	] von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]^+$
380	Sch	

k) [Chlorobis(triphenylphosphan)platiniodithiocarboxylato-S,S']-chloro(triphenylphosphan)platin, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (66)

Das gemäß Vorschrift g) dargestellte (65a) wird in lauwarmem Aceton gerührt, wobei sich innerhalb weniger Minuten ein hellgelbes, mikrokristallines Pulver abscheidet. Dieses wird abfiltriert, mit Et₂O ausgewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute an (66), das in den üblichen organischen Solventien schwerlöslich ist, beträgt ca. 80%. Der Komplex ist im trockenen Zustand stark elektrostatisch.

(66) wird auch erhalten bzw. angereichert, wenn man (65a) ohne PPh₃-Zusatz mehrmals aus CH₂Cl₂/Et₂O umkristallisiert; die Ausbeute an Reinprodukt ist jedoch hierbei stark reduziert.

l) [Chlorobis(triphenylphosphan)platiniodithiocarboxylato-S,S']-chloro(triphenylphosphan)palladium,
 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{CS}_2)\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (67a)

Zu einer Suspension von 0.28 g (0.40 mmol) trans-[PdCl₂(PPh₃)₂]

in 20 ml Dichlormethan gibt man eine konzentrierte CH_2Cl_2 -Lösung von 0.32 g (0.40 mmol) (9) und rührt mindestens 2 h lang bei Raumtemperatur. Die nahezu klare, gelborange Reaktionslösung wird über Cellulose filtriert und nach Einengen mit Ether versetzt. Beim Abkühlen auf -30°C scheidet sich ein kristalliner Niederschlag von (67a) ab, das nach wiederholtem Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ analysenrein anfällt. Ausbeute: 0.40 g (81% d.Th.).

m) [Bromobis(triphenylphosphan)platiniodithiocarboxylato-S,S']-
bromo(triphenylphosphan)palladium,
 $[(\text{PPh}_3)_2\text{BrPt}(\text{CS}_2)\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ (67b)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgt analog Vorschrift h) :
Ansatz: 0.25 g (0.20 mmol) (67a); Ausb.: 0.25 g (94% d.Th.).

n) [Chlorobis(triphenylphosphan)platiniodithiocarboxylato-S,S']-
chloro(triphenylphosphan)nickel,
 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{CS}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (68)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgt analog l) :
Ansatz: 0.40 g (0.50 mmol) $[\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ und
0.33 g (0.50 mmol) $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$; Ausb.: 0.47 g (79% d.Th.).

IR-/Raman-Daten von (58)-(61), (65)-(68) siehe Tab. 15, 16 (S. 67);

IR-Daten von (63, 64) siehe Tab. 17 (S. 68);

^{31}P -NMR-Daten von (58)-(61), (63)-(65) u. (67, 68) s. Tab. 18 (S. 69).

2.11. Synthesen von μ_3 -CS₂-Komplexen

- a) μ_3 -[Carbondisulfid-C(Fe¹):S(Fe²):S'(Cr³)]-3-pentacarbonyl-1,2-bis[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)]-dieisen-chrom,
[FpC{SCr(CO)₅}SFp] (72a)

0.40 g (1.80 mmol) Hexacarbonylchrom werden in 250 ml THF bis zur Beendigung der CO-Entwicklung bestrahlt. Zur entstandenen Cr(CO)₅THF-Lösung werden portionsweise 0.65 g (1.50 mmol) [FpC(=S)SFp] (40) zuge-
gesetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abkondensiert und der verbleibende Rückstand mit 50 ml Petrolether gewaschen. Der getrocknete braunrote Feststoff wird in ca. 20 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und über Florisil (3x3 cm) filtriert. Das rote Filtrat wird nach Einengen mit n-Hexan versetzt und auf -40°C ge-
kühlt. Es bilden sich 0.59 g (63% d.Th. bezogen auf (40)) rote Nadeln von (72a), die unter Inertgas unbegrenzt haltbar sind.

- b) μ_3 -[Carbondisulfid-C(Fe¹):S(Fe²):S'(W³)]-3-pentacarbonyl-1,2-bis[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)]-dieisen-wolfram
[FpC{SW(CO)₅}SFp] (72b)

Die Darstellung erfolgt gemäß Vorschrift a) mit 0.46 g (1.30 mmol) Hexacarbonylwolfram und 0.52 g (1.20 mmol) (40);
Ausb.: 0.68 g (75% d.Th. bezogen auf (40)) rote Nadeln.

c) μ_3 -[Carbondisulfid-C(Fe¹):S(Fe²):S'(Fe³)]-tris[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)eisen]-tetrafluoroborat, [FpC(SFp)SFp]BF₄ (72)

Zu einer Suspension von 0.2 g (1.0 mmol) AgBF₄ in 25 ml CH₂Cl₂ tropft man eine Dichlormethan-Lösung von 0.3 g (1.0 mmol) FpI und rührt mindestens 30 Min. unter weitgehendem Lichtausschluß. Dann wird filtriert (Filterhilfe !) und zum roten Filtrat eine CH₂Cl₂-Lösung von 0.43 g (1.0 mmol) (40) zugesetzt. Nach weiteren 30 Min. Rühren wird die nun braungelbe Lösung zur Trockne eingeeengt und der Rückstand zweimal mit 20 ml Et₂O gründlichst gewaschen. Nach 3 h Trocknen im Hochvakuum erhält man 0.5 g (72% d.Th.) (73) in Form eines feinkristallinen, schwarzbraunen Pulvers.

Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Et₂O (-40°C) reduziert die Ausbeute erheblich, ohne jedoch in jedem Falle reineres Produkt zu liefern (Bildung geringer Mengen [FpCS]BF₄ sowie einer μ -CO-Eisenspezies).

IR- und ¹H-NMR-Daten von (72,73) siehe Tab. 19 (S. 74).

2.12. Darstellung dreikerniger Ferriodithiocarboxylato-S,S'-Metallkomplexe

a) Bis[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)ferriodithiocarboxylato-S,S']-palladium, (FpCS₂)₂Pd (77)

Zu einer Lösung von 4 mmol K_xNa_{1-x}[Fp] und 0.3 ml CS₂ in 50 ml THF gibt man bei -40°C spatelweise 0.77 g (2.0 mmol) [PdCl₂(NPh)₂]. Man läßt das Reaktionsgemisch langsam auf 0°C kommen (ca. 30 Min.) und zieht dann das Solvens ab. Der Rückstand wird mit 50 ml Petrol-

ether gewaschen und kurz getrocknet. Das bräunliche Rohprodukt wird in ca. 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und durch eine Schicht (3x3 cm) Florisil filtriert. Nach Zugabe von wenigen ml n-Hexan wird das Filtrat im Wasserstrahlpumpenvakuum langsam eingeengt. Das ausfallende dunkelorange Pulver wird isoliert und mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet. Ausb.: 0.49 g (44% d.Th.).

Häufig erfolgt beim Filtrieren über Florisil bzw. beim Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan}$ eine "Isomerisierung" von (77), die sich IR-spektroskopisch erkennen läßt (vgl. Kap. I.5.2).

b) Bis[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)ferriodithiocarboxylato-S,S']-cadmium, $(\text{FpCS}_2)_2\text{Cd}$ (78)

Zu 50 ml 0.08 molarer THF-Lösung von $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}[\text{Fp}]$ gibt man bei -40°C 0.3 ml CS_2 und setzt dann portionsweise 0.73 g (2.0 mmol) feinpulverisiertes CdI_2 zu. Man entfernt das Kältebad und läßt das Reaktionsgemisch unter starkem Rühren langsam auf 0°C kommen. Hierbei scheidet sich unter Aufhellen der Lösung fast spontan ein heller Niederschlag ab, der abgetrennt wird. Das gelbbraune Filtrat wird auf ein Volumen von ca. 20 ml gebracht und dann auf -60°C gekühlt, wobei sich ein feinkristallines, gelbes Pulver bildet. Dieses wird in der Kälte schnell abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Ausb.: 0.16 g (13% d.Th.).

Einengen der Mutterlauge zur Trockne und Umkristallisieren des verbleibenden Feststoffes in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan}$ ergeben ein dunkelgelbes bzw. fast schwarzes Pulver, dessen IR-Spektrum und C,H-Analyse sich kaum von denen des gelben Reinproduktes unterscheiden.

Tab. 55: Analysen und physik. Daten der in Kap. 2.11.-2.13. beschriebenen Verbindungen

Verbindung	Farbe	Zp. [°C]	Summenformel	Mg ber.	%C gef. ber.	%H gef. ber.	%S gef. ber.
(<u>72a</u>) ^a	rot	118-122	C ₂₀ H ₁₀ CrFe ₂ O ₉ S ₂	644 622.12	38.47 38.61	1.51 1.62	10.27 10.31
(<u>72b</u>)	rot	132-137	C ₂₀ H ₁₀ Fe ₂ O ₉ S ₂ W	745 753.97	31.76 31.86	1.39 1.34	
(<u>73</u>) ^b	schwarzbraun	>85	C ₂₂ H ₁₅ BF ₄ Fe ₃ O ₆ S ₂	----- 693.84	38.36 38.08	2.24 2.18	8.91 9.24
(<u>77</u>)	d.-orange	>160	C ₁₆ H ₁₀ Fe ₂ O ₄ PdS ₄	----- 612.60	30.71 31.37	1.70 1.65	
(<u>78</u>)	gelb	>130	C ₁₆ H ₁₀ CdFe ₂ O ₄ S ₄	----- 618.60	30.24 31.07	1.57 1.63	
(<u>86</u>)	rot	>130	C ₄₇ H ₃₀ Cr ₂ O ₁₀ P ₂ PtS ₃	----- 1212.00	46.90 46.58	2.73 2.50	8.21 7.94
(<u>88</u>)	rotbraun	>125	C ₁₅ H ₁₀ Fe ₂ O ₄ S ₃	462 MS 462.13	39.34 39.00	2.32 2.18	20.80 20.81
(<u>89</u>)	braun	>155	C ₁₄ H ₁₀ Fe ₂ O ₃ S ₃	415 434.12	38.89 38.73	2.28 2.32	

^a Gef.(Ber.): %Fe: 17.50 (17.95); %Cr: 8.22 (8.36).

^b %Fe: 23.20 (24.15);
Λ_m = 142 Ω⁻¹mol⁻¹cm².

2.13. Darstellung von μ -Trithiocarbonato-Komplexen

- a) μ_3 -[Trithiocarbonato-S(Cr^1, Cr^2):S',S''(Pt^3)]-3,3-bis(triphenylphosphan)-1,2-bis(pentacarbonyl)-dichrom-platin,
 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtS}_2\text{CS}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ (86)

Zur gelben $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -THF-Lösung, die durch Photolyse von 0.18 g (0.8 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 250 ml THF hergestellt wird, gibt man spatelweise 0.41 g (0.5 mmol) $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}=\text{S})(\text{PPh}_3)_2]$ und rührt 1 h lang unter Lichtausschluß. Nach Abkondensieren des Solvens wird der zurückbleibende Feststoff mit ca. 25 ml CH_2Cl_2 extrahiert und das konzentrierte Extrakt über Florisil (2x10 cm) filtriert. Zugabe von n-Hexan und Abkühlen auf -30°C bewirkt die Fällung roter, blättchenförmiger Kristalle. Hochreines Produkt läßt sich auch durch Ausfrieren aus konzentrierten etherischen Lösungen gewinnen. Ausb.: 0.3 g (62% d.Th. bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$).

Da eine 1:1-Umsetzung beabsichtigt war, ist die obige Darstellungsvorschrift für (86) nicht optimal. Ein 1:1-Produkt wurde nicht beobachtet.

- b) μ_2 -[Trithiocarbonato-S(Fe^1):S'(Fe^2)]-bis[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)eisen], $[\text{FpSC}(=\text{S})\text{SFp}]$ (88)

0.85 g (4.0 mmol) FpCl und 0.54 g (2.2 mmol) BaCS_3 werden 3 h lang in 80 ml $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:2) gerührt. Dann engt man zur Trockne ein und extrahiert den Rückstand mit insgesamt 100 ml CH_2Cl_2 . Zum konzentrierten Extrakt gibt man ca. 5 ml n-Hexan und kondensiert im Wasserstrahlpumpenvakuum langsam das Dichlormethan ab. Es schei-

det sich ein rotbraunes, mikrokristallines Pulver ab, das abfiltriert und 3 h im Hochvakuum getrocknet wird. Ausb.: 0.82 g (89% d.Th. bezogen auf FeCl_3).

Sollte im $\text{IR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ -Spektrum des Produktes eine Absorption bei 1938 cm^{-1} (89) ! auftreten, muß die Substanz an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Benzol}$ chromatographiert werden. Die erste braune Zone enthält (89), die folgende rotbraune reines (88); auf der Säule (2x15 cm) verbleibt ein dunkelbrauner Rest, der bislang nicht charakterisiert werden konnte.

c) μ_2 -[Trithiocarbonato- $\text{S}(\text{Fe}^1):\text{S}^1\text{S}^{\text{II}}(\text{Fe}^2)]$ -1,2-tricarbonylbis(η -cyclopentadienyl)-dieisen, $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeSCS}_2\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}]$ (89)

Das nach Vorschrift b) hergestellte (88) wird an Luft in CH_2Cl_2 gelöst und über Al_2O_3 (neutral, 2x10 cm) filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt und das anfallende braune, pulvrige (89) längere Zeit im Hochvakuum getrocknet. Ausb.: ca. 80 % d.Th.

IR- und ^{31}P -NMR-Spektrum von (86) siehe Tab. 20 (S. 83).

IR- und ^1H -NMR-Daten von (88,89) siehe Tab. 21 (S. 85).

2.14. Umsetzungen von Platin-Komplexen mit $\text{PhN}=\text{C}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{CPh}_2$)
und $\text{CyN}=\text{C}=\text{NCy}$

a) Metallinduzierte Trimerisierung von Phenylisocyanat

Man tropft zu einer benzolischen Lösung von 0.38 g (0.5 mmol) $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ 0.25 ml (1.0 mmol) PhNCO , wobei eine leichte Gasentwicklung erkennbar ist. Nach 2 h Rühren wird das Benzol abgezogen und der Rückstand mehrmals mit Et_2O gewaschen. Man nimmt ihn in wenig Dichlormethan auf und filtriert über Cellulose. Das konzentrierte Filtrat wird mit Et_2O versetzt und gekühlt. Es bilden sich in ca. 80% Ausbeute (bezogen auf PhNCO) farblose Nadeln, die nach dem IR-Spektrum (KBr : $1710 \text{ } \nu(\text{C}=\text{O})$, $1420 \text{ } \nu(\text{CN}) \text{ cm}^{-1}$), dem Schmelzpunkt ($\approx 280^\circ\text{C}$) und der $\text{C}, \text{H}, \text{N}$ -Analyse als 1,3,5-Triphenyl-triazin-2,4,6-trion ³⁶⁵⁾ zu identifizieren sind.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (357.4)	Ber. %C: 70.58	%H: 4.23	%N: 11.76
	Gef. %C: 70.32	%H: 4.37	%N: 11.98

b) Darstellung und Ethylierung von $[\text{Pt}(\eta^2\text{-SCNPh})(\text{PPh}_3)_2]$ (94)

0.5 g (0.4 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ und 0.05 ml PhNCS werden 10 Min. lang in 30 ml Ether unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das cremefarbige (94) abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und getrocknet. Man gibt 0.3 g (0.35 mmol) (94) und 0.07 g (0.37 mmol) $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ — jeweils gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 — zusammen und rührt ca. 30 Min. bei 20°C . Der nach Abkondensieren des Solvens verbleibende gelbliche Feststoff wird aus Aceton/Petrolether umkristallisiert. Es werden 0.1 g (29% d.Th.) nahezu farblose Kristalle von

$[\text{Pt}\{\eta^2\text{-SCN(Et)Ph}\}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (95a) erhalten, die sich oberhalb 190°C zersetzen. Die geringe Ausbeute ist auf die erhebliche Zersetzlichkeit von (95a) in Lösungen zurückzuführen.

$\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{BF}_4\text{NP}_2\text{PtS}$ (970.7)	Ber. %C: 55.68	%H: 4.15	%N: 1.44
	Gef. %C: 55.61	%H: 4.32	%N: 1.25

c) Umsetzung von $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{BF}_4]_2$ (53) mit $\text{CyN}=\text{C}=\text{NCy}$

Man rührt 10 Min. lang eine Dichlormethan-Lösung von 0.42 g (0.25 mmol) (53) und überschüssigem Dicyclohexylcarbodiimid. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mehrmals in je 10 ml Petrolether 20 Min. lang gerührt. Nach Abdekantieren und Trocknen liegt der farblose Komplex $[(\text{PPh}_3)_2\text{ClPt-NCy}=\text{C}=\text{NCy}]\text{BF}_4$ (96) vor, der etwa 1/3 Mol freies Carbodiimid bindet $[\text{IR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2): 2128 \text{ sst } \{\text{koord.}\} \text{ und } 2112 \text{ st } \{\text{frei}\} \nu(\text{NCN}) \text{ cm}^{-1}]$. Beim Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ zerfällt (96) quantitativ in die Ausgangsstoffe. In feuchten polaren Solventien bildet sich langsam der Harnstoff $(\text{CyNH})_2\text{C}=\text{O}$.

$\text{C}_{49}\text{H}_{52}\text{BClF}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1117.1)	Ber. %C: 57.34	%H: 5.35	%N: 3.34
• 1/3 $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2$	Gef. %C: 57.71	%H: 5.63	%N: 3.12

d) Synthese von $(\eta^2\text{-Triphenylketenimin})\text{bis}(\text{triphenylphosphan})\text{-platin}$, $[\text{Pt}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NPh})(\text{PPh}_3)_2]$ (104)

Zu einer Lösung von 0.56 g (0.75 mmol) $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ in 20 ml Toluol gibt man die äquimolare Menge $\text{PhN}=\text{C}=\text{CPh}_2$ (0.2 g) und

rührt ca. 30 Min. lang. Dann wird über Cellulose filtriert, das eingeeengte Filtrat mit n-Pentan versetzt und auf -30°C gekühlt. Man erhält 0.82 g (83% d.Th.) gelbes, luftstabiles (104), das sich oberhalb 123°C thermisch zersetzt.

$\text{C}_{56}\text{H}_{45}\text{NP}_2\text{Pt}$ (989.0)	Gef. %C: 67.47	%H: 4.51	%N: 1.08
	Ber. %C: 68.01	%H: 4.59	%N: 1.42

2.15. Reaktionen von $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (115) mit
Isocyanidchrom-Komplexen

a) Pentacarbonylchromcyano(trifluoracetyl)bis(triphenylphosphan)-
platin, $[\text{Pt}\{\text{NCCr}(\text{CO})_5\}(\text{COCF}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ (116)

Zu einer Lösung von 0.8 g (1.1 mmol) (115) in 30 ml Toluol gibt man bei 0°C unter Rühren 0.38 g (1.2 mmol) $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCOCF}_3]$. Man läßt noch ca. 1 h bei Raumtemperatur reagieren und engt dann die Reaktionslösung etwa zur Hälfte ein. Nach Zugabe von n-Pentan bis zur beginnenden Trübung kristallisiert das Produkt in der Kälte in Form blaßgelber Nadeln aus. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Pentan}$ wird 0.74 g (65% d.Th. bezogen auf (115)) analysenreines (116) erhalten, das sich oberhalb 162°C zersetzt.

$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{CrF}_3\text{NO}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (1034.8)	Gef. %C: 51.48	%H: 2.78	%N: 1.41
	Ber. %C: 51.07	%H: 2.92	%N: 1.35

b) Pentacarbonylchromcyano(hydrido)bis(triphenylphosphan)platin,
 $[\text{Pt}\{\text{NCr}(\text{CO})_5\}(\text{H})(\text{PPh}_3)_2]$ (119)

Die Darstellung erfolgt analog a) mit 0.24 g (1.1 mmol)
 $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}]$. Ausb.: 0.62 g (78% d.Th.) hellgelbe Nadeln, die
 im Bereich $151^\circ - 154^\circ\text{C}$ schmelzen.

Komplex (119) läßt sich weiterhin durch Rühren von (116) in
 feuchtem Aceton an Luft erhalten; die Ausbeute ist nahezu quanti-
 tativ.

$\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{CrNO}_5\text{P}_2\text{Pt}$ (938.8)	Gef. %C: 54.07	%H: 3.43	%N: 1.43
	Ber. %C: 53.74	%H: 3.33	%N: 1.49

c) Bis[pentacarbonylchromcyano(triphenylphosphan)]platin,
 $[\text{Pt}\{\text{NCr}(\text{CO})_5\}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (122)

Die Darstellung erfolgt gemäß Vorschrift a) mit 0.51 g (1.1 mmol)
 $(\mu\text{-Carbonyldiisocyanid})\text{bis}(\text{pentacarbonylchrom})$.

Eine effektivere Methode besteht in der 1:2-Umsetzung von cis-
 $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$ in THF; das Rohprodukt wird aus
 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Pentan}$ umkristallisiert.

Ausb.: 0.9 g (66% d.Th.) bzw. 80 - 90% (Methode II) hellgelbe
 Nadeln, die ca. 1 Mol Dichlormethan enthalten. Dieses wird ober-
 halb 120°C völlig abgegeben; ab 166°C beginnt die thermische Zer-
 setzung von (122).

$\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{Cr}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Pt}$ (1240.7)	Gef. %C: 47.93	%H: 2.44	%N: 2.07
$\cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	Ber. %C: 47.43	%H: 2.60	%N: 2.26

IR-Daten der Verbindungen (116, 119, 122) siehe Tab. 29 (S. 122).

3. Liste der verwendeten Rechenprogramme

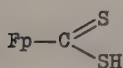
- a) INTAPE Hardware-Umcodierung der auf Magnetband gespeicherten Diffraktometerdaten.
- b) LSTREIF²⁴³⁾ Erstkorrektur der Diffraktometerdaten (LPGTAPE) (Lorentz-, Polarisations- und Kugelabsorptions-Korrekturen).
- c) SHELX-76²⁴⁴⁾ Strukturbestimmung (Fouriermethoden, direkte Methoden für zentrosym. Raumgruppen, Least-Square-Verfeinerungen, Varianzanalyse, Geometrische Operationen).
- d) ORTEP²⁴⁶⁾ Graphische Gestaltung von Kristallstrukturen (Berechnung von intra- und intermolekularen Kontaktabständen und Winkeln).
- e) XANADU³⁶⁶⁾ Berechnung von "besten Ebenen" und Torsionswinkeln.
- f) MIRAGE³⁶⁷⁾ Vektorprogramm zur Berechnung von Atomkoordinaten.
- g) MODELLBAU³⁶⁸⁾ Zur Erstellung von Kugel-Stab-Modellen (dreidimensional) in beliebigem Maßstab.

Die TR440-Versionen der Programme a) - e) stammen von Herrn Dr.W. Kehr und Dipl.Chem. J. Schubert (Universität Erlangen-Nürnberg 1977 bzw. 1982). Für die Berechnungen der Röntgenstrukturanalysen (siehe Kap. II.4. und IV.) stand am Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg ein Dreifachprozessor TR440 der Fa. Computergesellschaft Konstanz (ehemals Telefunken) zur Verfügung. Die Zeichnungen wurden an einem Plotter Typ 122 der Fa. Benson erstellt.

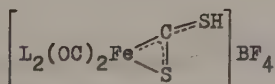
D. ZUSAMMENFASSUNG

Die systematische Anwendung des allgemeinen Synthesekonzepts {Metallbase/Carbondisulfid/Elektrophil} bzw. dessen Erweiterung {+ Elektrophil'} ermöglicht die gezielte Darstellung von Dithiocarboxyl- und Dithioesterkomplexen sowie den Aufbau von Mehrkernkomplexen mit verschiedenartigen CS₂-Brückenfunktionen.

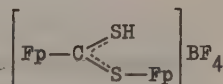
1) Die stöchiometrische Protonierung des Adduktes von CS₂ an [Fp]⁻ stellt die erste Synthese einer Metallodithiocarbonsäure (I) dar. Hinweise auf die Bildung von Komplexen mit η²(C,S)-koordinierten Dithiocarboxyl-Liganden (II) wurden bei der 1:1-Umsetzung von [Fe(η²-CS₂)(CO)₂L₂] (L = PPh₃, PMe₂Ph) mit HBF₄/Et₂O erhalten. In Komplex (III), der durch sukzessive Kombination von {Na[Fp]/CS₂/FpI und HBF₄} erhalten wird, fungiert CSSH als Brückenligand.



(I)

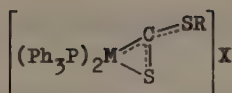


(II)



(III)

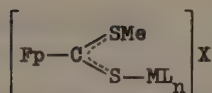
2) Die π-Komplexe von Platin(0) und Palladium(0) setzen sich mit starken Alkylierungsmitteln zu Dithioesterkomplexen vom Typ (IV) um. Die Methylierung von [FpC(=S)SML_n] mit MeOSO₂CF₃ führt zu den kationischen CSSMe-verbrückten Zweikernkomplexen (V). Ein entsprechender Neutralkomplex (VI) ist durch Addition von {Cr(CO)₅} an [FpC(=S)SMe] zugänglich.



(IV) M = Pt, Pd

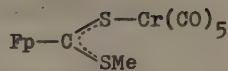
R = Et; X = BF_4

R = Me; X = SO_3CF_3



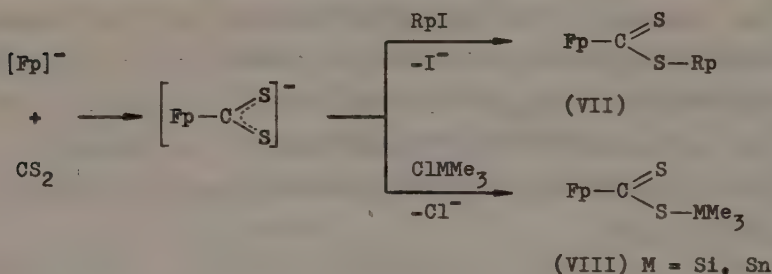
(V) $\text{L}_n\text{M} = \text{Fp}, \text{Rp}$

X = SO_3CF_3

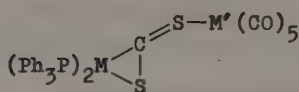


(VI)

3) Als Bindeglied zwischen Metallodithioestern und CS_2 -verbrückten Zweikernkomplexen wie z.B. (VII) lassen sich die Ferrodithiosilyl- und stannylester (VIII) auffassen.

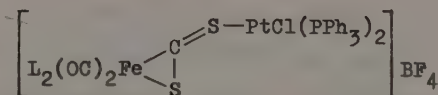


4) Neutrale und kationische Heterozweikernkomplexe mit $\eta^2(\text{C},\text{S})$: $\eta^1(\text{S}')$ - CS_2 -Brücke (IX,X) werden durch Addition von Pentacarbonylmetall-6A-Fragmenten bzw. $[\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_2]^+$ an die exo-Schwefelfunktion von π - CS_2 -Komplexen erhalten.



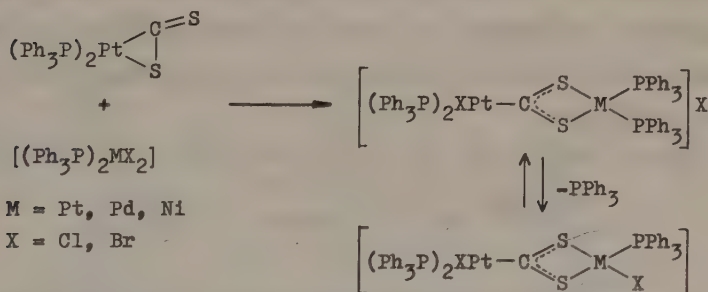
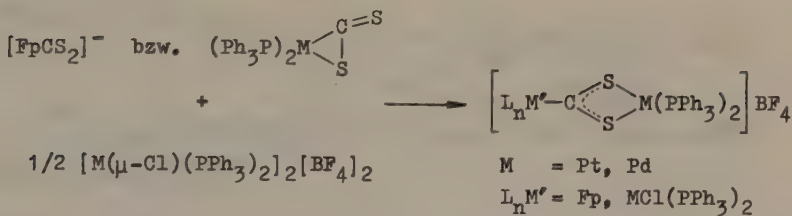
(IX) M = Pt, Pd

M' = Cr, W

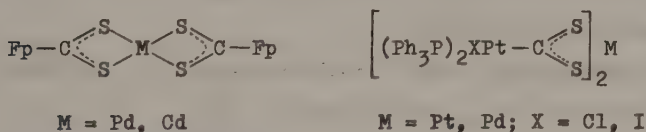


(X) L = PPh_3 , PMe_2Ph

5) Eine Palette von zweikernigen



und dreikernigen Metallodithiocarboxylato-S,S'-Metallkomplexen

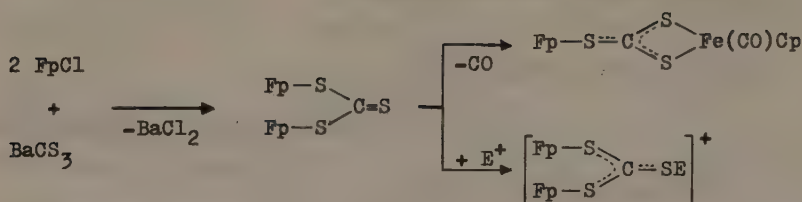


wird erstmals vorgestellt.

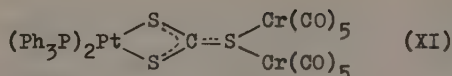
6) Die schrittweise Metallierung von CS₂ führt zu Dreikernkomplexen mit der neuartigen μ₃-CS₂-Brückenfunktion :



7) Die nach



synthetisierten μ -Trithiocarbonato-Komplexe lassen sich spektroskopisch (IR, $^1\text{H-NMR}$) von ihren CS_2 -verbrückten Analoga unterscheiden. Ein seltenes Beispiel einer CS_3 -Verbrückung liegt in Komplex (XI) vor.



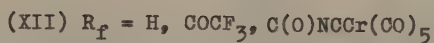
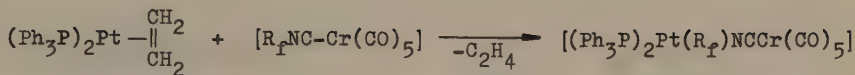
8) Eingehende Studien der IR-Spektren von CS_2 -Metallverbindungen lassen folgende Schlüsse zu :

- Die Größe der mittleren CS-Kraftkonstanten hängt vom $\underline{\text{C}}(\text{CS}_2)$ -tragenden Metallfragment ab.
- Die Differenz der beiden $\nu(\text{CS})$ -Frequenzen ist ein Indiz für den jeweiligen CS_2 -Koordinationsstyp.

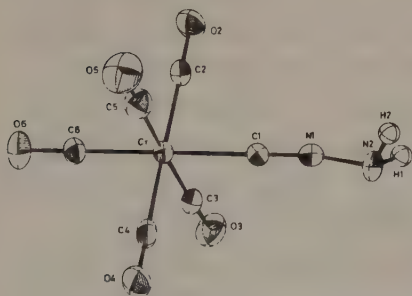
Anhand des Näherungsmodells des isolierten CS_2 -Vibrators wird letzterer Zusammenhang plausibel gemacht.

9) Ergänzend wird die Wechselwirkung von Platin(0)-Komplexen mit den Heteroallenen CO_2 und $\text{PhN}=\text{C}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NPh}, \text{CPh}_2$) untersucht.

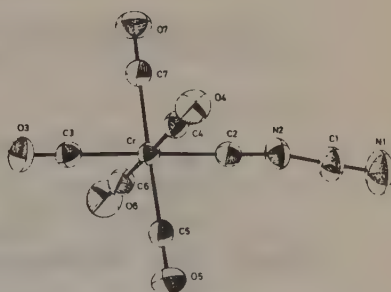
10) Pentacarbonylchromkomplexe mit funktionellen Isocyanidliganden (XII) reagieren mit Platin(0) im Sinne einer oxidativen Addition.



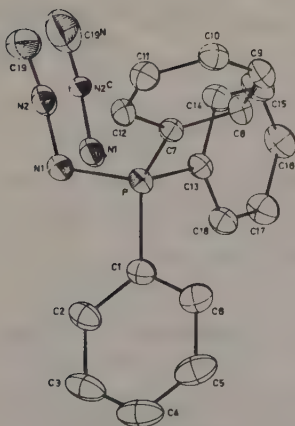
11) Folgende metallorganische Strukturen wurden röntgenographisch ermittelt :



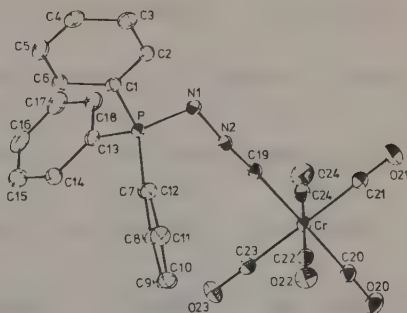
a) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C(NH}_2)_2$



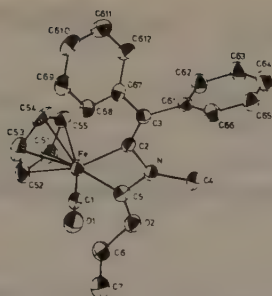
b) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCN}$



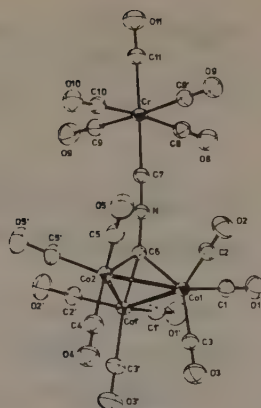
c) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C(NPh)}_3$



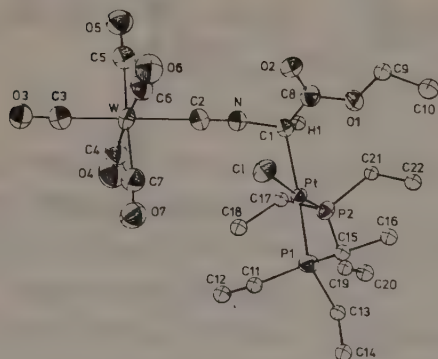
d) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C(NPPh)}_3$



e) $\text{Cp}(\text{OC})\text{FeC}(\text{OEt})\text{N}(\text{Me})\text{C}=\text{CPh}_2$



f) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}[\text{Co}_3(\text{CO})_9]$



g) $\text{W}(\text{CO})_5\text{CN}-\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})\text{OEt}$
 $\text{ClPt}(\text{PEt}_3)_2$

Literaturverzeichnis

- 1) Report on the international Seminar on the Activation of Carbon dioxide and related Heteroallenes on Metal Centers, Université de Rennes (1981).
- 2) R.N. Lancey in S. Patai, The Chemistry of Alkenes, Kap. 14, Interscience Publisher, New York (1964).
- 3) W. Reichen, Chem. Rev. 78, 569 (1978).
- 4) H. Ulrich, Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, Academic Press, New York (1967).
- 5) M.C. Baird und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, 1967, 865.
- 6) I.S. Butler, J. Organomet. Chem. 66, 161 (1974).
- 7) M.E. Vol'pin und I.S. Kolomnikov, Organomet. React., Vol. V, S. 313, Wiley - Interscience, New York (1975).
- 8) T. Ito und A. Yamamoto, J. Soc. Org. Syn. Chem. (Tokio), 34, 34 (1976).
- 9) B.M. Bycroft und J.D. Cotton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1867 und darin zitierte Literatur.
- 10) L. Markó, G. Bor und E. Klumpp, Angew. Chem. 75, 248 (1963).
- 11) P.V. Yanoff, Coord. Chem. Rev. 23, 183 (1977).
- 12) I.S. Butler, Acc. Chem. Res. 10, 359 (1977).
- 13) F.G. Moers, R.W.M. ten Hoedt und J.P. Langhout, Inorg. Chem. 12, 2196 (1973).
- 14) A. Palazzi, L. Busetto und M. Graziani, J. Organomet. Chem. 30, 273 (1971).
- 15) J.E. Ellis, R.W. Fennell und E.A. Flom, Inorg. Chem. 15, 2031 (1976).
- 16) W.P. Fehlhammer, A. Mayr und H. Stolzenberg, Angew. Chem. 91, 661 (1979).
- 17) G. Fachinetti, C. Floriani und P.F. Zazazzi, J. Am. Chem. Soc. 104, 5082 (1982).

- 18) H. Huber, G.A. Ozin und W.J. Power, *Inorg. Chem.* 16, 2234 (1977).
- 19) G. Gattow und W. Behrendt, *Carbon Sulfides and Their Inorganic and Complex Chemistry (Topics in Sulfur Chemistry, Vol. II)*, Thieme Verlag, Stuttgart (1977).
- 20) S. Shigeyoshi, N. Kudou und A. Ohyoshi, *Inorg. Chem.* 16, 202 (1977).
- 21) M. Herberhold und M. Süß-Fink, *Angew. Chem.* 89, 192 (1977).
- 22) M. Herberhold, M. Süß-Fink und C.G. Kreiter, *Angew. Chem.* 89, 191 (1977).
- 23) P.J. Vergamini und P.G. Eller, *Inorg. Chim. Acta*, 34, L291 (1979).
- 24) H. Brunner, W. Meier und J. Wachter, *J. Organomet. Chem.* 210, C23 (1981).
- 25) U. Oehmichen, T.G. Southern, H. Le Bozec und P. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* 156, C29 (1978).
- 26) J. Amaudrut, R. Mercier, J. Douglade, J. Sala-Pala und J.E. Guerchais, *J. Organomet. Chem.* 235, 301 (1982).
- 27) H. Le Bozec, A. Gorgues und P.H. Dixneuf, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3946 (1978).
- 28) W.A. Schenk, T. Schwietzke und H. Müller, *J. Organomet. Chem.* 232, C41 (1981).
- 29) E.B. McCormick und R.J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* 205, 79 (1981); *Inorg. Chem.* 20, 1111 (1981).
- 30) R.A. Pickering und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.* 20, 2977 (1981).
- 31) R. Mason und A.I.M. Rae, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 1767.
- 32) T. Kashiwagi, N. Yasuoka, T. Ueki, N. Kasai und M. Kakudo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 297 (1968).
- 33) C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, A. Orlandini und L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 19, 2968 (1980).
- 34) H. Werner, K. Leonhard und Ch. Burschka, *J. Organomet. Chem.* 160, 291 (1978).

- 35) H. Le Bozec, P.H. Dixneuf, A.J. Carty und N.J. Taylor, Inorg. Chem. 17, 2568 (1978).
- 36) G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, 1612.
- 37) M.G.B. Drew und L.S. Pu, Acta Cryst., B33, 1207 (1977).
- 38) R. Mercier, J. Douglade, J. Amaudrut, J. Sala-Pala und J. Guerchais, Acta Cryst., B36, 2986 (1980).
- 39) N.C. Baenziger und W.L. Duax, J. Chem. Phys. 48, 2974 (1968).
- 40) G.R. Clark, T.J. Collins, S.M. James, W.R. Roper und K.G. Town, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1976, 475.
- 41) P.W. Armit, W.J. Sime, T.A. Stephenson und L. Scott, J. Organomet. Chem. 161, 391 (1978).
- 42) S.D. Robinson und A. Sahajpal, Inorg. Chem. 16, 2718 (1977).
- 43) P.M. Treichel und D.C. Molzahn, Inorg. Chim. Acta 36, 267 (1979).
- 44) H. Werner und W. Bertleff, Chem. Ber. 113, 267 (1980).
- 45) N.J. Coville und M.O. Albers, J. Organomet. Chem. 172, C1 (1979).
- 46) Ch. Burschka, K. Leonhard und H. Werner, Z. Anorg. Allg. Chem. 464, 30 (1980).
- 47) H. Werner, Coord. Chem. Rev. 43, 165 (1982).
- 48) P.E. Garrou und G.E. Hartwell, Inorg. Chem. 15, 730 (1976).
- 49) D. Touchard, H. Le Bozec und P. Dixneuf, Inorg. Chim. Acta 33, L141 (1979).
- 50) P. Conway, S.M. Grant und A.R. Manning, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, 1920.
- 51) C.C. Frazier, R.F. Kline und D.D. Barck, Inorg. Chem. 20, 4009 (1981).
- 52) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki und H. Iwasaki, J. Am. Chem. Soc. 95, 5781 (1973).
- 53) J.Y. Marouille, C. Lelay, A. Benoit, D. Grandjean, D. Touchard, H. Le Bozec und P. Dixneuf, J. Organomet. Chem. 191, 133 (1980).

- 54) H.D. Hartzler, J. Am. Chem. Soc. 95, 4379 (1973).
- 55) A.J. Carty, P.H. Dixneuf, A. Gorgues, F. Hartstock, H. Le Bozec und N.J. Taylor, Inorg. Chem. 20, 3929 (1981).
- 56) H. Le Bozec, A. Gorgues und P. Dixneuf, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1978, 573.
- 57) M.C. Baird und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Chemm. Comm. 1966, 514.
- 58) J.O. Glanville, J.M. Stewart und S.O. Grim, J. Organomet. Chem. 7, P9 (1967).
- 59) C.T. Mortimer, M.P. Wilkinson und R.J. Puddephatt, J. Organomet. Chem. 102, C43 (1975).
- 60) D.H. Farrar, R. Taylor und A. Walker, Inorg. Chim. Acta 64, L195 (1982).
- 61) W.C. Kaska, D.K. Mitchell und R.F. Reichelderfer, J. Organomet. Chem. 47, 391 (1973).
- 62) R. Uson, J. Fornîs und M.A. Uson, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 11, 517 (1981).
- 63) D.H. Farrar, R.O. Harris und A. Walker, J. Organomet. Chem. 124, 125 (1977).
- 64) I. Ghatak, D.M.P. Mingos, M.B. Hursthouse und P.R. Raithby, Trans. Met. Chem. 1, 119 (1976).
- 65) P. Chini und G. Longoni, J. Chem. Soc. A, 1970, 1542.
- 66) F.R. Hartley, The Chemistry of Platinum and Palladium, Appl. Science Publisher LTD, London (1973).
- 67) U. Belluco, Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum, Academic Press, London (1974).
- 68) M.C. Baird, G. Hartwell und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, 1967, 2037.
- 69) H. Le Bozec, P. Dixneuf, N.J. Taylor und A.J. Carty, J. Organomet. Chem. 135, C29 (1977).
- 70) W.P. Fehlhammer, A. Mayr und M. Ritter, Angew. Chem. 89, 660 (1977).

- 71) W.P. Fehlhammer und A. Mayr, J. Organomet. Chem. 191, 153 (1980).
- 72) W.P. Fehlhammer, A. Mayr und G. Christian, Angew. Chem. 90, 920 (1978).
- 73) W.P. Fehlhammer, G. Christian und A. Mayr, J. Organomet. Chem. 199, 87 (1980).
- 74) W.P. Fehlhammer, P. Hirschmann und A. Mayr, J. Organomet. Chem. 224, 153 (1982).
- 75) G.B. Deacon und J.H.S. Green, Spectrochim. Acta 24A, 845 (1968).
- 76) J.M. Lisy, E. Dobrzynski, R.J. Angelici und J. Clardy, J. Am. Chem. Soc. 97, 656 (1975).
- 77) D. Touchard, H. Le Bozec und P. Dixneuf, J. Organomet. Chem. 170, C34 (1979).
- 78) E. Basolo, A.T. Brault und A.J. Poë, J. Chem. Soc. 1964, 676.
- 79) H. Le Bozec, A. Gorgues und P. Dixneuf, J. Organomet. Chem. 174, C24 (1979).
- 80) M. Catellani und J. Halpern, Inorg. Chem. 19, 566 (1980) und darin zitierte Literatur.
- 81) N. Grice, S.C. Kao und R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 101, 1627 (1979).
- 82) L. Busetto, U. Belluco und R.J. Angelici, J. Organomet. Chem. 18, 213 (1969).
- 83) D. Hörner und G. Gattow, Z. Anorg. Allg. Chem. 442, 204 (1978).
- 84) D. Hörner und G. Gattow, Z. Anorg. Allg. Chem. 442, 195 (1978).
- 85) W.A. Herrmann, J. Plank, I. Bernal und M. Creswick, Z. Naturforsch. 35b, 680 (1980).
- 86) L. Busetto, M. Graziani und U. Belluco, Inorg. Chem. 10, 78 (1971).
- 87) A. Mayr, Dissertation, Universität München (1978).
- 88) F.B. McCormick und R.J. Angelici, Inorg. Chem. 18, 1231 (1979).

- 89) F.B. McCormick und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.* 20, 1118 (1981).
- 90) W.P. Fehlhammer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 30, 187 (1982) und darin zitierte Literatur.
- 91) F.B. McCormick, R.J. Angelici, R.A. Pickering, R.E. Wagner und R.A. Jacobson, *Inorg. Chem.* 20, 4108 (1981).
- 92) B. Weinberger, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1982).
- 93) R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* 132, 377 (1977).
- 94) T.S. Cameron, P.A. Gardner und K.R. Grundy, *J. Organomet. Chem.* 212, C19 (1981).
- 95) L. Busetto, A. Palazzi und M. Monari, *J. Organomet. Chem.* 228, C19 (1982).
- 96) H. Patin, G. Mignani, C. Mahé, J.-Y. Marouille, T.G. Southern, A. Benoit und D. Grandjean, *J. Organomet. Chem.* 197, 315 (1980).
- 97) W.K. Dean, *J. Organomet. Chem.* 135, 195 (1977).
- 98) E. Lindner und W. Nagel, *Z. Naturforsch.* 32b, 1116 (1977).
- 99) A.R. Siedle, *J. Organomet. Chem.* 120, 369 (1976).
- 100) a) H. Patin, G. Mignani und M.-T. van Hulle, *Tetrahedron Lett.* 26, 2441 (1979).
b) G. Mignani, H. Patin und R. Dabard, *J. Organomet. Chem.* 169, C19 (1979).
- 101) D. Seyferth, J.S. Merola und D.H. Berry, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458, 267 (1979).
- 102) R.G. Pearson, *Orbital Topology and Elementary Processes*, J. Wiley and Sons, New York (1976), S. 405.
- 103) T.J. Collins, K.R. Grundy, W.R. Roper und S.F. Wong, *J. Organomet. Chem.* 107, C37 (1976).
- 104) T.J. Collins, W.R. Roper und K.G. Town, *J. Organomet. Chem.* 121, C41 (1976).

- 105) G.R. Clark, T.J. Collins, S.M. James und W.R. Roper, J. Organomet. Chem. 125, C23 (1977).
- 106) P.-R. Bolz, U. Kunze und W. Winter, Angew. Chem. 92, 227 (1980).
- 107) J.M. Waters und J.A. Ibers, Inorg. Chem. 16, 3273 (1977).
- 108) S.M. Bonifac und G.R. Clark, J. Organomet. Chem. 184, 125 (1980).
- 109) D. Commereuc, I. Douek und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, 1970, 1771.
- 110) T.A. Wnuk und R.J. Angelici, Inorg. Chem. 16, 1173 (1977).
- 111) E.D. Dobrzynski und R.J. Angelici, Inorg. Chem. 14, 1513 (1975).
- 112) L. Busetto, A. Palazzi und M. Monari, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1982, 1631.
- 113) R.O. Harris und P. Yaneff, J. Organomet. Chem. 134, C40 (1977).
- 114) K.R. Grundy, R.O. Harris und W.R. Roper, J. Organomet. Chem. 90, C34 (1975).
- 115) T.J. Collins und W.R. Roper, J. Organomet. Chem. 139, C9 (1977).
- 116) T. Hättich und U. Kunze, Angew. Chem. 94, 374 (1982).
- 117) F. Beck, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1981).
- 118) a) E.A. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels und I. Fischler, The Organic Chemistry of Iron, Vol. I, Academic Press, New York (1978);
b) S. Kato, H. Hori, H. Shiotani, M. Mizuta, N. Hayashi und T. Takakuwa, J. Organomet. Chem. 82, 223 (1974).
- 119) M. Herberhold und M. Süß-Fink, Chem. Ber. 111, 2273 (1978).
- 120) T.G. Southern, U. Oehmichen, J.Y. Le Marouille, H. Le Bozec, D. Grandjean und P.H. Dixneuf, Inorg. Chem. 19, 2976 (1980).
- 121) Ich danke Prof. M. Bigorgne (Université de Rennes) für wertvolle Diskussionen.

- 122) K. Shobatake und K. Nakamoto, J. Am. Chem. Soc. 92, 3332 (1970).
- 123) E.A. Allen und W. Wilkinson, Spectrochim. Acta 30A, 1219 (1974).
- 124) S.H. Mastin, Inorg. Chem. 13, 1003 (1974).
- 125) F.R. Young, R.A. Levenson, M.N. Memering und G.R. Dobson, Inorg. Chim. Acta 8, 61 (1974).
- 126) R.A. Brown und G.R. Dobson, Inorg. Chim. Acta 6, 65 (1972).
- 127) I.S. Butler, A. Garcia-Rodriguez, K.R. Plowman und C.F. Shaw III, Inorg. Chem. 15, 2602 (1976).
- 128) F.T. Delbeke und G.P. van der Kelen, J. Organomet. Chem. 64, 239 (1974).
- 129) C. Jeanne, R. Pince und R. Poilblanc, Spectrochim. Acta 31A, 819 (1975).
- 130) H. Schumann, L. Rösch, H.-J. Kroth, J. Pickardt, H. Neumann und B. Neudert, Z. Anorg. Allg. Chem. 430, 51 (1977).
- 131) M. Bigorgne, R. Poilblanc und H. Pankowski, Spectrochim. Acta 26A, 1217 (1970).
- 132) G. Keeling, S.F.A. Kettle und I. Paul, J. Chem. Soc. A, 1971, 3143.
- 133) F.A. Cotton und C.M. Lukehart, Prog. Inorg. Chem. 16, 487 (1972).
- 134) G.H. Barnett, M.K. Cooper, M. McPartlin und G.B. Robertson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 587.
- 135) W. Beck und S. Tadros, Z. Anorg. Allg. Chem. 375, 231 (1970).
- 136) F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. 84, 4432 (1962).
- 137) P.S. Braterman, Metal Carbonyl Spectra, Academic Press, London (1975).
- 138) S.C. Tripathi, S.C. Srivasta, G. Prasad und R.P. Mani, J. Organomet. Chem. 86, 229 (1975).
- 139) R. Mason und D.W. Meek, Angew. Chem. 90, 195 (1978).

- 140) J.F. Nixon und A. Pidcock, Annual Review of NMR-Spectroscopy, Vol. II, Academic Press, London (1969).
- 141) G. Mavel, Annual Review of NMR-Spectroscopy, Vol. Vb, Academic Press, London (1973).
- 142) P.S. Pregosin und R.W. Kunz, ^{31}P and ^{13}C -NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, (NMR - Basic Principles and Progress, Vol. 16), Springer Verlag, Berlin (1979).
- 143) D.J. Cardin, B. Cetinkaya und M.F. Lappert, Chem. Rev. 72, 545 (1972).
- 144) D. Coucouvanis, Prog. Inorg. Chem. 11, 233 (1970); 26, 301 (1979).
- 145) B. Grociani, U. Belluco und P. Sandrini, J. Organomet. Chem. 177, 385 (1979).
- 146) C.M. Lukehart und J.V. Zeile, J. Am. Chem. Soc. 98, 2365 (1976).
- 147) G. Minghetti, F. Bonati und G. Banditelli, Inorg. Chem. 15, 2649 (1976).
- 148) A.J. Layton, R.S. Nyholm, G.A. Pneumaticakis und M.L. Tobe, Chem. Ind. (London), 1967, 465.
- 149) V.I. Nefedov und Ya.V. Salyn, Inorg. Chim. Acta 28, L135 (1978).
- 150) L.I. Katzin und E. Gebert, J. Am. Chem. Soc. 72, 5464 (1950).
- 151) A.D. Allen und M.C. Baird, Chem. Ind. (London), 1965, 139.
- 152) R.S. Nyholm und K. Vrieze, J. Chem. Soc. 1965, 5331.
- 153) G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, J. Am. Chem. Soc. 101, 1767 (1979).
- 154) A.E. Dennard und R.J.P. Williams, Trans. Met. Chem. 2, 123 (1966).
- 155) L. Manojlović- Muir und K.W. Muir, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 2427.
- 156) J.M. Burke und J.P. Fackler, Jr., Inorg. Chem. 11, 2744 (1972).

- 157) R. Mattes und K. Scholten, Spectrochim. Acta 34A, 181 (1978) und darin zitierte Literatur.
- 158) vgl. z.B. H. Gäbelein und J. Ellermann, J. Organomet. Chem. 156, 389 (1978).
- 159) L. Busetto, persönliche Mitteilung (1982).
- 160) C.R. Eady, B.F.G. Johnson, J. Lewis und M.C. Malatesta, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 1358.
- 161) R.D. Adams und J.P. Selegue, J. Organomet. Chem. 195, 223 (1980).
- 162) E.G. Bryan, B.F.G. Johnson und J. Lewis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 1328.
- 163) M.C. Cornock, R.O. Gould, C.L. Jones, J.D. Owen, D.F. Steele und T.A. Stephenson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 496.
- 164) J.G.M. van der Linden, W. Blommerde, A.H. Dix und F.W. Pijpers, Inorg. Chim. Acta 24, 261 (1977).
- 165) G. Gervasio, R. Rosetti, P.L. Stanghellini und G. Bor, Inorg. Chem. 21, 3781 (1982) und darin zitierte Literatur.
- 166) A.J. Goodsel und G. Blyholder, J. Catalysis, 26, 11 (1972).
- 167) P.V. Broadhurst, B.F.G. Johnson, J. Lewis und P.R. Raithby, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1982, 140 und darin zitierte Literatur.
- 168) P.V. Broadhurst, B.F.G. Johnson, J. Lewis und P.R. Raithby, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1982, 1641 und Zitate darin.
- 169) H. Werner, K. Leonhard, O. Kolb, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 113, 1654 (1980).
- 170) M.C. Baird und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1966, 267.
- 171) R.D. Adams, N.M. Golembeski und J.P. Selegue, J. Am. Chem. Soc. 103, 546 (1981).
- 172) H. Werner, O. Kolb, R. Feser und U. Schubert, J. Organomet. Chem. 191, 283 (1980).
- 173) M. Cowie und S.K. Dwight, J. Organomet. Chem. 214, 233 (1981).

- 174) I.B. Benson, J. Hunt, S.A.R. Knox und V. Oliphant,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 1240.
- 175) G. Thiele, G. Liehr und E. Lindner, J. Organomet. Chem.
70, 427 (1970).
- 176) H. Brunner, Z. Naturforsch. 24b, 275 (1969).
- 177) C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli und G. Scapacci,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1982, 799.
- 178) J.P. Fackler, jun., und W.C. Seidel, Inorg. Chem. 8, 1631
(1969).
- 179) J. Daub, G. Endress, U. Ehrhardt, K.H. Jogun, J. Kappler,
A. Laumer, R. Pfiz und J.J. Stezowski, Chem. Ber. 115,
1787 (1982) und darin zitierte Literatur.
- 180) E.B. Wilson, jun., J.C. Decius und P.C. Cross, Molecular
Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.
- 181) Vgl. P. Gans, Vibrating Molecules, Chapman & Hall, London
1971.
- 182) K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and
Coordination Compounds, Wiley & Sons, New York 1978.
- 183) J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsspek-
troskopie, Thieme Verlag, Stuttgart 1982.
- 184) R. Eisenberg und D.E. Hendriksen, Adv. Catal. 28, 119
(1979) und darin zitierte Literatur.
- 185) A. Wojcicki, Adv. Organomet. Chem. 12, 30 (1974).
- 186) T.V. Ashworth und E. Singleton, J. Chem. Soc., Chem.
Comm. 1976, 204.
- 187) H.H. Karsch, Chem. Ber. 110, 2213 (1977).
- 188) P.L. Bellon, S. Cenini, F. Demartin, M. Pizzotti und
F. Porta, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1982, 265.
- 189) G. La Monica, S. Cenini, F. Porta und M. Pizzotti,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 1777.
- 190) M.H. Chisholm und M.W. Extine, J. Am. Chem. Soc. 99, 792
(1977).

- 191) B.R. Flynn und L. Vaska, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1974, 703.
- 192) P. Braunstein, Nachr. Chem. Tech. Lab. 29, 695 (1981).
- 193) M. Aresta, C.F. Nobile, V.G. Albano, E. Forni und M. Manassero, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1975, 636.
- 194) G.S. Bristow, P.B. Hitchcock und M.F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1981, 1145.
- 195) M.G. Mason und J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 104, 5153 (1982).
- 196) G.O. Evans, W.F. Walter, D.R. Mills und C.A. Streit, J. Organomet. Chem. 144, C34 (1978).
- 197) J.M. Maher und N.J. Cooper, J. Am. Chem. Soc. 102, 7604 (1980).
- 198) T. Herskovitz und L.J. Guggenberger, J. Am. Chem. Soc. 98, 1615 (1976).
- 199) G.R. John, B.F.G. Johnson, J. Lewis und K.C. Wong, J. Organomet. Chem. 169, C23 (1979) und Zitate darin.
- 200) W. Beck, K. Raab, U. Nagel und M. Steimann, Angew. Chem. 94, 556 (1982).
- 201) B. Denise und R.P.A. Sneeden, Chemtech 1982, 108.
- 202) T. Bodnar, E. Coman, K. Menard und A. Cutler, Inorg. Chem. 21, 1275 (1981).
- 203) H. Felkin, P.J. Knowles und B.J. Meunier, J. Organomet. Chem. 146, 151 (1978).
- 204) S. Datta, K.K. Pandey und U.C. Agarwala, Inorg. Chim. Acta 40, 65 (1980).
- 205) H.L.M. van Gaal und J.P.J. Verlaan, J. Organomet. Chem. 133, 93 (1977).
- 206) E. Uhlig und W. Poppitz, Z. Chem. 19, 191 (1979).
- 207) T.R. Gaffney und J.A. Ibers, Inorg. Chem. 21, 2851-2856 (1982); dito S. 2860 ff.
- 208) T.R. Gaffney und J.A. Ibers, Inorg. Chem. 21, 2857 (1982).

- 209) A.C. Skapski and P.G.H. Troughton, J. Chem. Soc. A, 1969, 2772.
- 210) H. Werner, W. Bertleff, B. Zimmer-Gasser und K. Schubert, Chem. Ber. 115, 1004 (1982).
- 211) M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, Inorg. Chem. 19, 3847 (1980).
- 212) J.F. Villa und H.B. Powell, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 6, 59 (1976).
- 213) T.A. Manuel, Inorg. Chem. 3, 1703 (1964).
- 214) H. Ulrich, B. Tucker und A.A.R. Sayigh, Tetrahedron Lett. 1967, 731.
- 215) S. Cenini und G. La Monica, Inorg. Chim. Acta 18, 279 (1976) und darin zitierte Literatur.
- 216) H.L.M. van Gaal und J.P.J. Verlaan, J. Organomet. Chem. 133, 93 (1977).
- 217) H. Hohberg und J. Korff, J. Organomet. Chem. 150, C20 (1978).
- 218) F. Minzoni, C. Pelizzi und G. Predieri, J. Organomet. Chem. 231, C6 (1982).
- 219) R. Richards und G. Rouschias, J. Am. Chem. Soc. 98, 5729 (1976).
- 220) W. Beck, W. Rieber, S. Cenini, F. Porta und G. La Monica, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 298.
- 221) G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, 792.
- 222) F.L. Bowden, R. Giles und R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1974, 578.
- 223) P. Haw, A. Walker und M.A. Woitzik, J. Organomet. Chem. 212, 419 (1981).
- 224) G.R. Clark, T.J. Collins, D. Hall, S.M. James und W.R. Roper, J. Organomet. Chem. 141, C5 (1977).
- 225) S.R. Finnimore, R. Goddard, S.D. Killops, S.A.R. Knox und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 1247.

- 226) Vgl. z.B. H. Böhlund und F.M. Schneider, Z. Chem. 12, 63 (1972).
- 227) R.O. Harris, J. Powell, A. Walker und P.V. Yaneff, J. Organomet. Chem. 141, 217 (1977).
- 228) K.R. Grundy und W.R. Roper, J. Organomet. Chem. 113, C45 (1976).
- 229) M. Pasquali, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, Inorg. Chem. 20, 165 (1981).
- 230) B.M. Bycroft und J.D. Cotton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1867.
- 231) N.J. Bremer, A.B. Cutcliffe, M.F. Farona und W.G. Kofron, J. Chem. Soc. A, 1971, 3264.
- 232) M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, Inorg. Chem. 20, 349 (1981).
- 233) L.D. Brown, S.D. Robinson, A. Sahajpal und J.A. Ibers, Inorg. Chem. 16, 2728 (1977).
- 234) H. Staudinger und E. Hauser, Helv. Chim. Acta 4, 887 (1921).
- 235) J.K.P. Ariyaratne und M.L.H. Green, J. Chem. Soc. 1963, 2976.
- 236) P.M. Treichel, D.W. Firsich und T.H. Lemmen, J. Organomet. Chem. 202, C77 (1980).
- 237) a) C.G. Kreiter und R. Aumann, Chem. Ber. 111, 1223 (1978);
b) T.-A. Mitsudo, H. Watanabe, Y. Komiya, Y. Watanabe, Y. Takaegami, K. Nakatsu, K. Kinoshita und Y. Miyagawa, J. Organomet. Chem. 190, C39 (1980).
- 238) D.J. Yarrow, J.A. Ibers, Y. Tatsuno und S. Otsuka, J. Am. Chem. Soc. 95, 8590 (1973).
- 239) S. Otsuka, A. Nakamura und T. Yoshida, J. Organomet. Chem. 7, 339 (1967).
- 240) K. Ogawa, A. Torii, H. Kobayashi-Tamura, T. Watanabe und T. Yoshida, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1971, 391.
- 241) F.L. Bowden und R. Giles, Coord. Chem. Rev. 20, 81 (1976).

- 242) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Organoiron Compounds Part C4, S. 202, Springer Verlag, Berlin 1981.
- 243) J. Hornstra und B. Stubbe, Processing of papertape output of single-crystal diffractometer PW 1100, Philips N.V. Eindhoven 1972.
- 244) G. Sheldrick, SHELX-76-Programm, Universität Cambridge 1976.
- 245) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (England) 1974.
- 246) C.K. Johnson, ORTEP (ORNL-5138), Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge (Tenn. USA) 1976.
- 247) R.B. King und K.C. Hodges, J. Am. Chem. Soc. 97, 2702 (1975).
- 248) W. Beck, H. Brix und F.H. Köhler, J. Organomet. Chem. 121, 211 (1976).
- 249) J. Miller, A.L. Balch und J.H. Enemark, J. Am. Chem. Soc. 93, 4613 (1971).
- 250) W.K. Dean und D.G. van Derveer, J. Organomet. Chem. 145, 49 (1978).
- 251) S.M. Boniface und G.R. Clark, J. Organomet. Chem. 208, 253 (1981).
- 252) H. Werner, B. Heiser und Ch. Burschka, Chem. Ber. 115, 3069 (1982).
- 253) G. Huttner und W. Gartzke, Chem. Ber. 105, 2714 (1972).
- 254) W.M. Butler und J.H. Enemark, J. Organomet. Chem. 49, 233 (1973).
- 255) Y. Yamamoto, K. Aoki und H. Yamazaki, J. Am. Chem. Soc. 96, 2647 (1974).
- 256) J.M. Castro und M. Hope, Inorg. Chem. 17, 1444 (1978).
- 257) W.K. Dean und D.G. van Derveer, J. Organomet. Chem. 144, 65 (1978).
- 258) M.J. Bennett, F.A. Cotton, A. Davison, J.W. Faller, S.J. Lippard und S.M. Morehouse, J. Am. Chem. Soc. 88, 4371 (1966).

- 259) J.K.P. Ariyaratne, A.M. Bierrum, M.L.H. Green, M. Ishaq, G.K. Prout und M.G. Swanwick, J. Chem. Soc. A, 1969, 1309.
- 260) M.R. Churchill und J. Wormald, Inorg. Chem. 8, 1936 (1969); J. Am. Chem. Soc. 93, 354 (1971).
- 261) W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg in G. Wilkinson (Hrsgb), Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford 1982.
- 262) a) K.A. Jensen und E. Høge-Jensen, Acta Chem. Scand. 27, 3605 (1973);
b) K. Kawakami, Y. Ozaki und T. Tanaka, J. Organomet. Chem. 69, 151 (1974).
- 263) P. Haw, A. Walker und M.A. Woitzik, J. Organomet. Chem. 212, 419 (1981).
- 264) K. Schorpp und W. Beck, Z. Naturforsch. 28b, 738 (1973).
- 265) J.C. Jeffery, H. Razay und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1982, 1733 und darin zitierte Literatur.
- 266) R.E. Maggin, US-Pat. 3136797; C. A. 61, 7044 (1964).
- 267) F. Degel, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1981).
- 268) S.P. Ittel, J. Organomet. Chem. 137, 223 (1977).
- 269) U. Behrens und F. Edelmann, J. Organomet. Chem. 131, 65 (1977).
- 270) R. Usón, J. Fornies, P. Espinet, R. Navarro und M.A. Usón, Inorg. Chim. Acta 33, L103 (1979).
- 271) S.P. Dent, C. Eaborn und A. Pidcock, J. Organomet. Chem. 97, 307 (1975).
- 272) C.D. Cook und G.S. Jauhal, Can. J. Chem. 45, 301 (1967).
- 273) D.T. Rosevear und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A, 1968, 164.
- 274) M. Kubota, P.A. Phillips und J.E. Jacobsen, J. Coord. Chem. 10, 125 (1980).
- 275) G. Christian, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1982).

- 276) B. Weinberger und W.P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* 92, 478 (1980).
- 277) P.M. Treichel, D.B. Shaw und J.C. Calabrese, *J. Organomet. Chem.* 139, 31 (1977).
- 278) D.T. Cromer und A.C. Larson, *Acta Cryst.* B29, 251 (1973).
- 279) R. Appel, *Angew. Chem.* 87, 863 (1975).
- 280) J. Kaiser, H. Hartung und R. Richter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 469, 188 (1980).
- 281) A. Schmiedekamp, *J. Mol. Struct.* 67, 107 (1980); A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Longman Group LTD, London 1982.
- 282) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham (England) 1962.
- 283) D.E.C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam 1974.
- 284) A.T. Liu, *Dissertation*, Universität München (1976).
- 285) U. Schubert, D. Neugebauer und P. Friedrich, *Acta Cryst.* B34, 2293 (1978).
- 286) W.P. Fehlhammer, P. Buračas und K. Bartel, *Angew. Chem.* 89, 752 (1977).
- 287) E. Müller, P. Kästner, R. Beutler, W. Rundel, H. Suhr und B. Zech, *Liebigs Ann. Chem.* 713, 87 (1968).
- 288) B. Rees und A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7918 (1976).
- 289) D'Ans-Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Bd. III, Springer Verlag, Berlin 1970.
- 290) P. Schuster, G. Zundel und C. Sandorfy, *The Hydrogen Bond/II*, North Holland Company, Amsterdam 1976.
- 291) L.N. Kuleshova und P.M. Zorkii, *Acta Cryst.* B37, 1363 (1981).
- 292) C. Pimental und A.L. McClellan, *Am. Rev. Phys. Chem.* 22, 2532 (1971).
- 293) R. Taylor und O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 5063 (1982).
- 294) R.B. King, *Inorg. Chem.* 6, 26 (1967); J.F. Guttenberger, *Chem. Ber.* 101, 403 (1968).

- 295) P.M. Maitles, J. Organomet. Chem. 200, 161 (1980).
- 296) E.O. Fischer, Angew. Chem. 86, 651 (1974).
- 297) H. Staudinger und O. Kupfer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45, 501 (1912).
- 298) G. Christian, H. Stolzenberg und W.P. Fehlhammer, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1982, 184.
- 299) J.Y. Saillard, A. Le Beuze, G. Simonneaux, P. Le Maux und G. Jouen, J. Mol. Struct. 86, 149 (1981).
- 300) F.A. Cotton, D.J. Darensbourg, A. Fang, B.W.S. Kolthammer, D. Reed und J.L. Thompson, Inorg. Chem. 20, 4090 (1981).
- 301) J.Y. Saillard und D. Grandjean, Acta Cryst. 34B, 3318 (1979).
- 302) U. Schubert, E.O. Fischer und D. Wittmann, Angew. Chem. 92, 662 (1980).
- 303) R.J. Hoare und O.S. Mills, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 653.
- 304) U. Schubert, M. Wiener und F.H. Köhler, Chem. Ber. 112, 708 (1979).
- 305) H. Fischer, U. Schubert und R. Märkle, Chem. Ber. 114, 3412 (1981).
- 306) U. Schubert, P. Friedrich und O. Orama, J. Organomet. Chem. 144, 175 (1978).
- 307) F.A. Cotton, D.J. Darensbourg und B.W.S. Kolthammer, J. Am. Chem. Soc. 103, 348 (1981).
- 308) F.A. Cotton, D.J. Darensbourg und W.H. Ilsley, Inorg. Chem. 20, 578 (1981).
- 309) H.J. Plastas, J.M. Stewart und S.O. Grim, J. Am. Chem. Soc. 91, 4326 (1969).
- 310) A.J. Carty, N.J. Taylor, A.W. Coleman und M.F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1979, 639.
- 311) B.A. Karcher und R.A. Jacobson, J. Organomet. Chem. 132, 387 (1977).

- 312) E.N. Baker und B.R. Reay, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 2205.
- 313) W.P. Fehlhammer und F. Degel, Angew. Chem. 91, 80 (1979).
- 314) W.P. Fehlhammer, F. Degel und H. Stolzenberg, Angew. Chem. 93, 184 (1981).
- 315) Bisher wurden lediglich die Dimethylamino-Derivate $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CNMe}_2$ und $[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{NHMe}_2]\text{PF}_6$ erwähnt:
D. Seyferth, J.E. Hallgren und P.L.K. Hung, J. Organomet. Chem. 50, 265 (1973).
- 316) W.J.A.M. Peterse und J.H. Palm, Acta Cryst. 20, 147 (1966).
- 317) P. Leung, P. Coppens, R.K. McMullan und T.F. Koetzle, Acta Cryst. B37, 1347 (1981) und Zitate darin.
- 318) A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, S. 741, Clarendon Press, Oxford 1975.
- 319) E. Ljungström, Acta Chem. Scand. A32, 47 (1978).
- 320) a) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 82, 795 (1970); Pure Appl. Chem. 51, 1347 (1979);
b) D. Hoppe, Angew. Chem. 86, 878 (1974);
c) T. Saegusa and Y. Ito, Synthesis 1975, 291;
d) A.M. van Leusen, J. Wildeman und O.H. Oldenziel, J. Org. Chem. 42, 1153, 3114 (1977); Synthesis 1977, 501.
- 321) R. West und G.A. Gornowicz, J. Organomet. Chem. 25, 385 (1970).
- 322) D. Achatz, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1982).
- 323) A. Völkl, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1983).
- 324) Vgl. auch W.P. Fehlhammer, K. Bartel, A. Völkl und D. Achatz, Z. Naturforsch. 37b, 1044 (1982) und darin zitierte Literatur.
- 325) P. Luger, Modern X-Ray Analysis on Single Crystals, S. 208, de Gruyter Verlag, Berlin 1980.

- 326) D.J. Szalda, J.C. Dewan und S.J. Lippard, Inorg. Chem. 20, 3851 (1981).
- 327) E.B. Dreyer, C.T. Lam und S.J. Lippard, Inorg. Chem. 18, 1904 (1979).
- 328) A. Del Pra, G. Zanotti, G. Bombieri und R. Ros, Inorg. Chim. Acta 36, 121 (1979).
- 329) L.M. Muir, K.W. Muir und T. Solomon, J. Organomet. Chem. 142, 265 (1977).
- 330) P.B. Hitchcock, B. Jacobson und A. Pidcock, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 2043.
- 331) D.R. Russel, M.A. Mazid und P.A. Tucker, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980, 1737 und Zitate darin.
- 332) N. Bresciani-Pahor, M. Plazzotta, L. Randaccio, G. Bruno, V. Ricevuto, R. Romeo und U. Belluco, Inorg. Chim. Acta 31, 171 (1978).
- 333) C.A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. 92, 2956 (1970).
- 334) A. Del Pra, G. Zanotti, A. Piazzesi, U. Belluco und R. Ros, Trans. Met. Chem. 4, 381 (1979) und darin zit. Literatur.
- 335) H.C. Clark, S.S. McBride, N.C. Payne und C.S. Wong, J. Organomet. Chem. 178, 393 (1979).
- 336) N.J. Kermode, M.F. Lappert, B.W. Skelton, A.H. White und J. Holton, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1981, 698.
- 337) M.A. Bennett, Ho-kin Chee, J.C. Jeffery und G.B. Robertson, Inorg. Chem. 18, 1071 (1979).
- 338) C.G. Biefeld, H.A. Eick und R.H. Grubbs, Inorg. Chem. 12, 2166 (1973).
- 339) R. Mason, G.B. Robertson und P.J. Pauling, J. Chem. Soc. A, 1969, 485.
- 340) D. Mansuy, M. Drème, J.C. Chottard, J.-P. Girault und J. Guilhem, J. Am. Chem. Soc. 102, 844 (1980).
- 341) M. Green, J.A.K. Howard, P. Mitprachachon, M. Pfeffer, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, 306.

- 342) R. Bardi und A.M. Piazzesi, *Inorg. Chim. Acta* 47, 249 (1981).
- 343) M.A. Bennett, Ho-kin Chee und G.B. Robertson, *Inorg. Chem.* 18, 1061 (1979).
- 344) H.-W. Chen, J.P. Fackler, jun., A.F. Masters und W.-H. Pan, *Inorg. Chim. Acta* 35, L333 (1979).
- 345) R. Ros, R.A. Michelin, U. Belluco, G. Zanotti, A. Del Pra und G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta* 29, L187 (1978).
- 346) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 393, Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 347) H. Goldwhite, *Introduction to Phosphorus Chemistry*, Cambridge University Press, 1981.
- 348) J.E. Ellis und E.A. Flom, *J. Organomet. Chem.* 99, 263 (1975).
- 349) W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele in G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Vol. III, Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 350) F.R. Hartley, *Organomet. Chem. Rev. A*, 6, 119 (1970).
- 351) Analog zur Vorschrift in J.P. Fackler, jun., und W. Seidel, *Inorg. Chem.* 8, 1631 (1969).
- 352) J.C. Bailar und H. Itatani, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1592 (1967).
- 353) F.A. Cotton, O.D. Fant und D.M.L. Goodgame, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 344 (1961).
- 354) G.B. Deacon und B.O. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 169 (1962).
- 355) F.A. Cotton, O.D. Fant, D.M.L. Goodgame und R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1780 (1961).
- 356) I. Wender, H.W. Sternberg, S. Meltin und M. Orchin, *Inorg. Synth.*, Vol. V, S. 190 (1957).
- 357) R.B. King, *Inorg. Chem.* 6, 25 (1967).
- 358) B.D. Dombek und R.J. Angelici, *Inorg. Synth.*, Vol. XVII, S. 100 (1977).

- 359) B.M. Mattson und W.A.G. Graham, Inorg. Chem. 20, 3186 (1981) und darin zitierte Literatur.
- 360) E.C. Johnson, T.J. Meyer und N. Winterton, Inorg. Chem. 10, 1673 (1971).
- 361) E.O. Fischer und E. Moser, Inorg. Synth., Vol. XII, S. 36 (1970).
- 362) R.B. King und F.G.A. Stone, Inorg. Synth., Vol. VII, S. 110 (1963).
- 363) R.J. Haines und A.L. du Preez, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 944.
- 364) H.J. Bestmann, J. Lienert und L. Mott, Liebigs Ann. Chem. 718, 24 (1968).
- 365) T. Hirabayashi, H. Imaeda, S. Sakai und Y. Ishii, J. Organomet. Chem. 19, 299 (1969).
- 366) P. Roberts und G. Sheldrick, Cambridge 1973 (Version IV).
- 367) J.C. Calabrese, Dept. of Chemistry, University of Wisconsin, Madison (U.S.A.) 1969; (Fortran IV).
- 368) G. Huttner, Technische Universität München 1974; (Algol 66).

Lebenslauf

Name: Heribert Stolzenberg

Geburtsdatum: 28.06.1949

Geburtsort: Aschaffenburg/Bayern

Eltern: Johannes Stolzenberg, Techn. Angestellter
Hedwig Stolzenberg, geb. Thole

Schulbildung: 1955 - 1960 Volksschule Nürnberg
1960 - 1968 Humanistisches Gymnasium, Kolleg
St. Thomas zu Vechta/Oldenburg
24.05.1968 Zeugnis der Reife

Wehrdienst: 01.10.1968 - 31.03.1970

Studium: WS 1970/71 Beginn des Chemiestudiums an der
Universität Erlangen-Nürnberg
18.02.1975 Diplomchemiker-Vorprüfung
05.12.1978 Diplomchemiker-Hauptprüfung
01.04.1978 - 05.12.1978 Diplomarbeit

Tätigkeiten: 01.04.1978 - 31.03.1979 Studentische bzw.
Wissenschaftliche Hilfskraft
01.04.1979 - 30.04.1981 Wiss. Mitarbeiter
(DFG - Prof. Dr. W.P. Fehlhammer)
01.05.1981 - 30.04.1982 Wiss. Mitarbeiter am
Institut für Anorg. Chemie II der
Universität Erlangen-Nürnberg
seit 01.05.1982 Wiss. Mitarbeiter (DFG)

